



**Федеральное государственное унитарное предприятие
"Уральский научно-исследовательский институт метрологии"
(ФГУП "УНИИМ")**

**ГОССТАНДАРТА РОССИИ
РЕКОМЕНДАЦИЯ**

Государственная система обеспечения единства измерений

**ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ
КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

МИ 2335-2003

Дата введения 2003.10.01

Содержание

[1 Область применения](#)

[2 Нормативные ссылки](#)

[3 Определения](#)

[4 Общие положения](#)

[5 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа](#)

[6 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт](#)

[7 Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа](#)

[8 Контроль стабильности результатов анализа в форме выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа](#)

[Приложение А Обозначения и сокращения](#)

[Приложение Б Общие требования к организации эксперимента по установлению показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории](#)

[Приложение В Методы оценки показателей качества результатов анализа](#)

[Приложение Г Статистические таблицы](#)

[Приложение Д Расчет результатов контрольных процедур и нормативов контроля при оперативном контроле процедуры анализа \(в случае, когда показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала*\)](#)

[Приложение Е Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа](#)

[Приложение Ж Значения неопределенности оценки характеристик контролируемых показателей качества результатов анализа](#)

[Приложение И Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля - пределов действия и предупреждения, средней линии - при построении контрольных карт Шухарта* \(в случае, когда показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала**\)](#)

[Приложение К Примеры построения контрольных карт Шухарта](#)

[Приложение Л Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа](#)

[Приложение М Форма регистрации результатов выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием рабочих проб](#)

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАНА ФГУП УНИИМ Госстандарта России

ИСПОЛНИТЕЛИ: Панева В.И., Пономарева О.Б., Авербух А.И., Шпаков С.В.

2 УТВЕРЖДЕНА ФГУП "УНИИМ" Госстандарта России 18.09.2003 г.

3 ЗАРЕГИСТРИРОВАНА ФГУП ВНИИМС Госстандарта России 30.09.2003 г.

4 ВЗАМЕН МИ 2335-95

5 ИЗДАНИЕ июнь 2004 г.: с Изменением № 1 (февраль 2004 г.), Изменением № 2 (апрель 2004 г.) и Поправкой (июнь 2004 г.)

1 Область применения

Настоящая рекомендация устанавливает порядок и содержание работ по внутрилабораторному (внутреннему) контролю качества результатов количественного химического анализа (далее - анализа) при реализации в отдельной лаборатории конкретной методики с установленными показателями качества.

Рекомендация разработана с учетом и в развитие требований ГОСТ Р ИСО 5725-1, 5725-2, [ГОСТ Р ИСО 5725-3](#), [ГОСТ Р ИСО 5725-4](#), [ГОСТ Р ИСО 5725-6](#), МИ 2336.

Положения настоящей рекомендации могут быть использованы для проведения работ по внутрилабораторному контролю качества результатов испытаний веществ и материалов, получаемых в соответствии с методами испытаний с установленными характеристиками погрешности.

Обозначения и сокращения, используемые в рекомендации, приведены в [приложении А](#).

2 Нормативные ссылки

В настоящей рекомендации использованы ссылки на следующие нормативные документы:

[ГОСТ 8.315-97](#)

ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

[ГОСТ Р 1.12-99](#)

ГСИ. Стандартизация и смежные виды деятельности. Термины и определения

[ГОСТ Р ИСО/МЭК
17025-2000](#)

Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

[ГОСТ Р 8.563-9*](#)

ГСИ. Методики выполнения измерений

* [ГОСТ Р 8.563-96](#) с изменениями № 1, 2, принятыми в мае 2001 г., августе 2002 г. (ИУС 8-2001, 10-2002).

[ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002](#) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

[ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002](#) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

[ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002](#) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

[ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002](#) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

[ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002](#) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

[ГОСТ Р 50779.40-96](#) Статистические методы. Контрольные карты. Общее руководство и введение.

[ГОСТ Р 50779.42-99](#) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

[ГОСТ Р 50779.71-99](#)

Статистические методы. Процедуры выборочного контроля по альтернативному признаку. Часть 1. Планы выборочного контроля последовательных партий на основе приемлемого уровня качества AQL

МИ 1317-86

ГСИ. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров

МИ 2334-2002

ГСИ Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

МИ 2336-2002

ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

3 Определения

В настоящей рекомендации используют термины "результат анализа", "показатели качества методики анализа", "условия повторяемости", "условия воспроизводимости", "повторяемость (сходимость) анализа", "предел повторяемости", "воспроизводимость анализа", "предел воспроизводимости", "систематическая погрешность методики анализа", "нормы погрешности", "требуемая точность анализа", "гарантируемая точность анализа", "принятое опорное значение" по МИ 2336, а также применяют следующие термины с соответствующими им определениями с учетом [ГОСТ Р ИСО 5725-1](#), МИ 1317, МИ 2336:

3.1 Результат единичного анализа (определения): Значение содержания компонента в пробе вещества (материала), полученное при однократной реализации процедуры анализа (МИ 2336).

Примечание - Термин "результат единичного анализа" соответствует термину "результат измерений" по [ГОСТ Р ИСО 5725-1](#).

3.2 Результат контрольного определения: Результат единичного определения, выполненного для целей контроля.

3.3 Результат контрольного измерения: Среднее арифметическое результатов контрольных определений.

Примечание - Если методикой не предусмотрено получение результата анализа как среднего из результатов единичного анализа (параллельных определений), результат контрольного определения является собственно результатом контрольного измерения.

3.4 Показатели качества результатов анализа (при реализации конкретной методики анализа в отдельной лаборатории): Показатель точности, показатель правильности - оценка систематической погрешности лаборатории, показатель повторяемости, показатель внутрилабораторной прецизионности.

3.5 Показатели качества результатов анализа: Установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов анализа (результатов единичного анализа)*, полученного при соблюдении требований конкретной методики при ее реализации в отдельной лаборатории (далее - характеристики погрешности результатов анализа и ее составляющих).

* Используют для показателя повторяемости

Примечание - При конкретной реализации методики анализа в лаборатории отдельно полученный результат анализа может быть охарактеризован статистической оценкой характеристики погрешности результатов анализа.

3.6 Статистические оценки характеристик погрешности результатов анализа: Значения характеристик погрешности результатов анализа, отражающие близость отдельного, экспериментально полученного результата анализа к истинному (или в его отсутствие принятому опорному) значению измеряемой характеристики (МИ 1317).

3.7 Прецизионность: Степень близости друг к другу независимых результатов единичного анализа (результатов анализа), полученных в конкретных установленных условиях ([ГОСТ Р ИСО 5725-1](http://www.gost.ru)).

3.8 Промежуточная прецизионность: Прецизионность в условиях, в которых результаты анализа получают по одной и той же методике, на идентичных пробах при вариации одного (например, время) или нескольких (например, исполнители и время) факторов из числа факторов, формирующих разброс результатов анализа при применении методики в конкретной лаборатории (с учетом [ГОСТ Р ИСО 5725-1](http://www.gost.ru)).

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.9 Внутрिलाбораторная прецизионность: Промежуточная прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают при вариации всех факторов (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.10 Стандартное (среднее квадратическое) отклонение внутрिलाбораторной прецизионности: Среднее квадратическое отклонение результатов анализа полученных в условиях внутрिलाбораторной прецизионности (с учетом [ГОСТ Р ИСО 5725-1](#)).

3.11 Предел внутрिलाбораторной прецизионности: Допускаемое для принятой вероятности Р абсолютное расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях внутрिलाбораторной прецизионности.

3.12 Систематическая погрешность лаборатории (при реализации конкретной методики анализа): Разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных в отдельной лаборатории, и истинным (или в его отсутствие принятым опорным) значением измеряемой характеристики (с учетом [ГОСТ Р ИСО 5725-1](#)).

3.13 Норматив контроля: Численное значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов анализа соответствующим (или несоответствующим) установленным требованиям.

4 Общие положения

4.1 Целью внутреннего контроля качества результатов анализа является обеспечение необходимой точности* результатов текущего анализа и экспериментальное подтверждение лабораторией своей технической компетентности.

* Обеспечение точности результатов анализа не ниже гарантируемой точности методики анализа, следовательно - требуемой точности анализа.

4.2 Необходимым этапом обеспечения качества результатов анализа является контроль в лаборатории наличия условий для проведения анализа. К факторам контроля относятся:

- сроки поверки (калибровки) СИ;

- сроки аттестации испытательного оборудования;
- условия хранения и сроки годности экземпляров СО;
- условия и сроки хранения реактивов, материалов, растворов, образцов проб;
- соответствие экспериментальных данных, полученных при построении градуировочной характеристики, выбранному виду зависимости;
- стабильность градуировочной характеристики;
- качество реактивов с истекшим сроком хранения;
- условия и правила отбора проб и их доставки (при необходимости);
- качество дистиллированной воды и т.п.

4.3 Внутренний контроль качества результатов анализа проводят для методик анализа с установленными показателями качества, регламентированных НД, допущенными к применению в установленном порядке.

4.4 Организация внутреннего контроля и расчет нормативов внутреннего контроля основаны на использовании показателей качества результатов анализа, обеспечиваемых в лаборатории при реализации методик анализа. При этом показатели качества результатов анализа должны соответствовать показателям качества используемых в лаборатории методик анализа.

Примечание - Организация внешнего контроля и расчет нормативов внешнего контроля, в том числе при проверке лаборатории на качество проведения испытаний (ГОСТ 1.12, п. 146), основаны на использовании показателей качества методик анализа.

4.5 Номенклатура и формы представления показателей качества методик анализа и соответствующих показателей качества результатов анализа при реализации методик в конкретной лаборатории приведена в [таблице 1](#).

4.6 При организации эксперимента по оцениванию показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории подлежат учету требования, приведенные в [приложении Б](#).

Рекомендуемые алгоритмы оценивания характеристик погрешности, внутрилабораторной прецизионности, систематической погрешности лаборатории приведены в [приложении Б](#).

4.7 Допустимо (при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа при реализации методик с

установленными показателями качества применительно к номенклатуре объектов анализа и контролируемых в них показателей) показатели качества результатов анализа при внедрении процедуры внутреннего контроля (на стадии 1-го этапа) устанавливать расчетным способом на основе выражений (исходя из предположения симметричности и одномодальности распределения погрешности результатов анализа и при условии $|D_H| = D_\sigma = D$):

$$D_L = 0,84D; \quad R_L = 0,84R;$$

$$\left(\sigma_{R_k} = \frac{\sigma_R}{1,2} \right),$$

$$\Delta_{\epsilon_k} = 0,84\Delta_{\epsilon}$$

или $R_L = 0,84R$;

$$\left(\sigma_{R_k} = \frac{\sigma_R}{1,2} \right), \quad D_L = D;$$

$$\Delta_{\epsilon_k} = 2\sqrt{\frac{\Delta^2}{4} - \sigma_{R_k}^2}$$

(при внедрении в лаборатории контроля стабильности результатов анализа с применением контрольных карт Шухарта по [6.3](#)).

По мере накопления информации в процессе внутреннего контроля расчетные значения показателей качества результатов анализа подлежат уточнению с учетом фактически обеспечиваемых в лаборатории значений. Фактически обеспечиваемые значения показателей качества результатов анализа оформляют протоколом по форме Б.5.

Примечание - Если в НД на методику анализа показатели качества методики заданы в виде: $\pm D$, r , R , и в явном виде не установлен показатель правильности методики анализа, то его значение может быть найдено из выражения

$$\Delta_c = 2 \sqrt{\left(\frac{\Delta^2}{2}\right) - \left(\frac{R}{2,77}\right)^2}.$$

Таблица 1

Показатели качества методики анализа и показатели качества результатов анализа (при реализации методики анализа в конкретной лаборатории)

Показатели качества методики анализа (по МИ 2336)	Показатели качества результатов анализа
Показатель точности методики анализа: 1) границы (D_H, D_G), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P - интервальная оценка или $\pm D$, P, при $D = D_H = D_G = zs(D)$, 2) СКО - $s(D)$ погрешности результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих методику - точечная оценка	Показатель точности результатов анализа: 1) границы ($D_{L,H}$, $D_{L,G}$), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью P - интервальная оценка или $\pm D_L$, P, при $D_L = D_{L,H} = D_{L,G} = zs(D_L)$, где z - квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности P, 2) СКО - $s(D_L)$ погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики - точечная оценка

Показатель правильности методики анализа (оценка систематической погрешности методики анализа): 1) $q, s(D_c)$, где q - математическое ожидание (оценка) систематической погрешности методики анализа; $s(D_c)$ - СКО неисключенной систематической погрешности методики анализа - точечная оценка Примечание - НД на методику анализа может устанавливать введение b в результат анализа в качестве поправки. 2) границы $(D_{c,n}, D_{c,n})$, в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P - интервальная оценка, или $\pm D_c, P$, при $D_c = D_{c,n} = D_{c,v} = z s(D_c)$,	Показатель правильности результатов анализа (оценка систематической погрешности лаборатории): 1) q_l, σ_{ϵ_n}, где q_l - математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории, σ_{ϵ_n} - СКО неисключенной систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории - точечная оценка. Примечание - q_l может быть введена в результат анализа в качестве поправки. 2) границы (Δ_{ϵ_n},
--	---

	$\Delta_{\zeta_{\kappa}, \theta}$), в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью P - интервальная оценка, или $\pm \Delta_{\zeta_{\kappa}, P}$, при $\Delta_{\zeta_{\kappa}} = \Delta_{\zeta_{\kappa}, \chi} = \Delta_{\zeta_{\kappa}, \theta} = z \sigma_{\zeta_{\kappa}}$
Показатель повторяемости методики анализа: 1) СКО результатов единичного анализа, полученных по методике в лабораториях в условиях повторяемости - s_r - точечная оценка; 2) предел повторяемости - r_n для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа	Показатель повторяемости результатов анализа: 1) СКО результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости в конкретной лаборатории - $\sigma_{\chi_{\kappa}}$ - точечная оценка; 2) предел повторяемости - $r_{\chi_{\kappa}}$ для n результатов параллельных определений, установленных методикой

	анализа, полученных в конкретной лаборатории. Принято: $\sigma_{y_k} = \sigma_y, r_{x_k} = r_x$
Показатель воспроизводимости методики анализа: 1) СКО всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости – s_R - точечная оценка; 2) предел воспроизводимости - R (для двух результатов анализа)	Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа: 1) СКО результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности в конкретной лаборатории - $\sigma_{R_{\text{точечная оценка}}}$ 2) предел внутрилабораторной прецизионности – R_L, (для двух результатов анализа)
Примечания 1 Если в НД на методику анализа установлена процедура введения поправки q в результат анализа, то при внутреннем контроле используют "исправленные" результаты анализа и соответствующие им показатели качества. 2 Если показатель точности результатов анализа установлен в виде интервала $[D_{л,н}, D_{л,в}]$ с несимметричными границами ($D_{л,н} \neq D_{л,в}$), то $D_{л,в} = q_l + zs(D_l)$, $D_{л,н} = q_l - zs(D_l)$.	

4.8 Элементами системы внутреннего контроля являются:

- оперативный контроль процедуры анализа;

- контроль стабильности результатов анализа.

4.9 Оперативный контроль процедуры анализа проводит исполнитель анализа с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений.

4.10 Оперативный контроль процедуры анализа проводят:

- при внедрении методики;
- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (смена партии реактивов, использование средств измерений после ремонта и т.д.);
- при получении двух из трех последовательных результатов анализа рабочих проб в виде медианы;
- с каждой серией рабочих проб (при наличии достаточного парка стандартных образцов и установившейся традиции организации контроля, например, при анализе черных металлов, сплавов).

Примечания:

1 Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа по [4.12](#) (результаты контрольных измерений, полученные при повторной реализации контрольных процедур по [5.5-5.9](#), использованию не подлежат).

2 Использование результатов контрольных измерений, выполняемых одновременно с каждой серией рабочих проб, позволяет осуществлять:

при оперативном контроле процедуры анализа - оценку качества результатов анализа рабочих проб соответствующей серии;

при контроле стабильности результатов анализа с применением контрольных карт - оперативное управление качеством анализа (применяя установленные при работе с контрольными картами правила рассмотрения возникающих ситуаций).

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.11 Контроль стабильности результатов анализа проводят с целью подтверждения лабораторией компетентности в обеспечении качества выдаваемых результатов анализа и оценки деятельности лаборатории в целом.

4.12 Контроль стабильности результатов анализа может предусматривать следующие формы:

1) контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт, реализуемый:

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне погрешности результатов анализа*;

* Если результат анализа представляет собой среднее из результатов единичного анализа, то понятие "контроль погрешности результатов анализа" идентично понятию "контроль систематической погрешности результатов единичного анализа".

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности*;

* Допустимо контроль внутрилабораторной прецизионности осуществлять путем контроля промежуточной прецизионности для всех факторов (время, исполнитель, экземпляр СИ и т.п.), формирующих внутрилабораторную прецизионность.

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений;

2) периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа;

3) оценка характеристик внутрилабораторной прецизионности, систематической погрешности лаборатории, погрешности результатов анализа и их сопоставление с установленными значениями;

4) выборочный статистический контроль (по альтернативному признаку) внутрилабораторной прецизионности, погрешности результатов анализа, выполненных за определенный период времени.

4.13 Все виды внутреннего контроля проводят на основе информации, получаемой в процессе контрольных измерений, выполненных с использованием средств контроля с целью реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Выводы о качестве результатов анализа, выполняемых в лаборатории, делают на основе выводов о качестве результатов контрольных измерений. Достоверность выводов о качестве результатов анализа зависит от реализуемой формы контроля

стабильности результатов анализа, используемого числа контрольных процедур частоты их проведения.

4.14 Требования к проведению контрольных измерений (определений) аналогичны требованиям к проведению анализа рабочих проб, установленным в НД, регламентирующих методики анализа.

4.15 Роль средств контроля могут выполнять:

- ОК: СО по [ГОСТ 8.315](#) или АС по МИ 2334;
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном отношении;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном отношении с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава;
- другие методики анализа с установленными показателями качества (контрольные методики).

Примечание - При проведении оперативного контроля процедуры анализа используют средства контроля с известными исполнителю метрологическими характеристиками. При проведении контроля стабильности результатов анализа средства контроля выдают исполнителям в шифрованном виде*. Средства контроля при этом шифруют как обычные рабочие пробы.

* Допускают использование для контроля нешифрованных средств контроля, если применяемая в лаборатории методика анализа полностью автоматизирована.

4.16 Выбор алгоритма проведения отдельно взятой контрольной процедуры определяют:

- контролируемой характеристикой качества результатов анализа (повторяемость, внутрилабораторная прецизионность, погрешность);
- наличием средств контроля;
- спецификой метода анализа.

4.17 В процессе выполнения отдельно взятой контрольной процедуры предусматривают: при контроле повторяемости - выполнение "n" параллельных

определений одной пробы, при контроле внутрилабораторной прецизионности - выполнение основного и повторного контрольных измерений одной и той же пробы в условиях внутрилабораторной прецизионности, при контроле погрешности результатов анализа - выполнение контрольных измерений с использованием тех или иных средств контроля: ОК; рабочей пробы и рабочей пробы с добавкой; рабочей пробы, разбавленной рабочей пробы и разбавленной рабочей пробы с добавкой; рабочей пробы и разбавленной рабочей пробы; рабочей пробы, проанализированной разными методами.

4.18 Оперативный контроль процедуры анализа проводят на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа приведены в [разделе 5](#).

4.19 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт является визуальным средством обнаружения динамики изменений показателей качества результатов анализа, последующего установления причин этого изменения и оперативного управления качеством анализа на основе установленных при работе с контрольными картами правил рассмотрения возникающих ситуаций.

4.20 Информация о статистических оценках показателей качества результатов анализа, получаемая при контроле стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт, позволяет провести достоверную оценку систематической погрешности лаборатории, СКО внутрилабораторной прецизионности и в целом погрешности результатов анализа.

4.21 Процедуры контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт и оценки на основе получаемой информации показателей качества результатов анализа приведены в [разделе 6](#).

4.22 Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа является средством проверки качества результатов анализа на основе фиксированного, как правило, небольшого числа контрольных измерений.

4.23 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа применяют при: многообразии анализируемых объектов и определяемых компонентов в лаборатории; частой их сменяемости; эпизодичности контроля объектов; отсутствии стабильных во времени и по составу проб и т.п.

4.24 Процедуры контроля стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа приведены в [разделе 7](#).

4.25 Контроль стабильности результатов анализа в форме выборочного статистического контроля (ВСК) качества результатов анализа по альтернативному признаку является средством проверки качества результатов анализа рабочих проб, выполненных за определенный период времени (далее - контролируемый период)*.

* Контролируемый период может быть определен: установленными периодами отчетности, графиками плановых проверок деятельности лаборатории контролирующими органами, периодом времени, необходимым для анализа партии рабочих проб, подлежащей оценке (приемке или забракованию) по результатам контроля, и т.п.

Примечание - Результаты ВСК позволяют, при необходимости, решать задачу приемки (либо забракования или повторного анализа) партии рабочих проб, выполненных за контролируемый период.

4.26 Алгоритм ВСК по альтернативному признаку приведен в [разделе 8](#).

4.27 Если оперативный контроль процедуры анализа проводят с каждой серией рабочих проб, то для обоснованных выводов о качестве результатов анализа, получаемых в лаборатории, допустимо при организации контроля стабильности результатов анализа ограничиться проведением контроля стабильности внутрилабораторной прецизионности результатов анализа на рабочих пробах с использованием контрольных карт Шухарта или ВСК по альтернативному признаку.

4.28 Оцененные в процессе контроля стабильности показатели качества результатов анализа, принимаемые за основу при расчете нормативов внутреннего контроля на последующий период контроля, оформляют протоколом по форме Б.5. При этом ранее действующий протокол аннулируют.

4.29 Организация и проведение работ по контролю стабильности результатов анализа подлежат планированию и включению в перечень плановых работ лаборатории.

4.30 В лаборатории должно быть назначено лицо, ответственное за организацию и проведение внутреннего контроля качества результатов анализа. Допускают возложение указанных функций на управляющего по качеству лаборатории, который несет ответственность за внедрение системы качества лаборатории и ее постоянное функционирование.

4.31 Внутренний контроль результатов анализа проводят в соответствии с программой, которая должна отражать:

- используемые в лаборатории виды контроля качества результатов анализа применительно к контролируемым объектам и определяемым компонентам, диапазонам анализа рабочих проб, с учетом применяемых методик анализа;

- принятые алгоритмы проведения контрольных процедур;

- используемые средства контроля.

Примечания:

1 Если в лаборатории внедрена методика анализа для одновременного определения нескольких компонентов с применением одного средства измерений, то допускают проведение контроля стабильности результатов анализа применительно к одному выбранному компоненту при условии установленной связи между результатами анализа этого компонента и других, определяемых по методике.

2 Если НД на методику анализа устанавливает несколько возможных процедур для получения результата анализа (например, получение результата анализа с учетом процедуры экстракции пробы либо без ее проведения), то контроль стабильности результатов анализа проводят для каждой используемой в лаборатории процедуры.

4.32 Процедуры организации и алгоритмы оценивания показателей качества результатов анализа при реализации методик в лаборатории, процедуры организации, реализуемые элементы, формы и алгоритмы проведения внутреннего контроля являются составной частью системы качества лаборатории, документально оформляемой в виде "Руководства по качеству" лаборатории с учетом требований [ГОСТ Р ИСО МЭК 17025](http://www.gost.ru).

Примечания:

1 Допустимо процедуры организации и алгоритмы оценивания показателей качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории оформлять отдельной инструкцией с соответствующей ссылкой на нее в "Руководстве по качеству".

2 Допустимо процедуры организации и алгоритмы проведения внутреннего контроля оформлять отдельной инструкцией с соответствующей ссылкой на нее в "Руководстве по качеству".

3 При организации внутреннего контроля подлежат учету алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа, периодичность проведения контрольных измерений при условии их регламентации в НД на методику анализа.

4.33 Внедрение в лаборатории внутреннего контроля, обеспечивающего стабильность результатов анализа, позволяет в протоколах анализа, выдаваемых

лабораторией, использовать рекомендованную в МИ 2336, Б.3 форму представления результатов анализа:

$$\bar{X} \pm D_L,$$

где

$\bar{X}$ - результат анализа;

$\pm D_L$ - характеристика погрешности результатов анализа, установленная при реализации методики в лаборатории и закрепленная протоколом по Б.5.

5 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

5.1 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры и сравнения полученной оценки (результата контрольной процедуры) с установленным нормативом контроля. При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с алгоритмом проведения контрольной процедуры выбирает (при необходимости - готовит) средства контроля.

Примечание - Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведен по указанию ответственного за внутренний контроль.

5.2 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

- выбор контрольной процедуры (при отсутствии регламентации алгоритма оперативного контроля процедуры анализа в НД на методику анализа);
- реализацию контрольной процедуры;
- расчет результата контрольной процедуры;
- расчет (установление) норматива контроля;

- реализацию решающего правила контроля (сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля, принятие решений по результатам контроля).

5.3 Контрольные процедуры могут быть реализованы с применением ОК, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, контрольной методики анализа.

5.4 Рекомендации по выбору КПКП результатов анализа.

5.4.1 КПКП с применением ОК относят к наиболее предпочтительному (эффективному) способу контроля, т.к. этот способ позволяет исполнителю оценить в целом выполнение всей процедуры анализа. Применение КПКП возможно при наличии ОК либо возможности и экономической целесообразности их создания в лаборатории для осуществления процедур внутреннего контроля качества результатов анализа.

5.4.2 КПКП с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы используют при наличии условий для создания проб с введенными добавками и разбавленных проб, адекватных анализируемым пробам, и при отсутствии возможности по условиям методики анализа или экономической нецелесообразности применения других способов контроля погрешности.

Примечания:

1 Допускают использование только метода добавок (только метода разбавления пробы), если установлена (например, по результатам оценки показателя точности результатов анализа при реализации методики в лаборатории, на основе архивных данных) незначимость постоянной части систематической погрешности лаборатории (варьируемой части систематической погрешности лаборатории) на фоне характеристики внутрилабораторной прецизионности.

2 Накопление информации по результатам использования метода добавок совместно с методом разбавления пробы может позволить перейти только на метод добавок либо только на метод разбавления пробы.

5.4.3 КПКП с применением контрольной методики анализа используют при наличии в лаборатории другой хорошо апробированной методики, как правило, обладающей более высокой точностью по отношению к контролируемой методике, при этом подлежит учету экономическая целесообразность применения данного способа по сравнению с другими способами контроля.

5.5 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием КПКП с применением ОК

5.5.1 КПКП с применением ОК

5.5.1.1 Применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК: не более одной трети от характеристики погрешности результатов анализа.

5.5.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результат контрольного измерения* аттестованной характеристики образца для контроля

$\bar{X}$ и сравнивают его с аттестованным значением C .

* За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по [5.10](#).

5.5.1.3 Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X} - C.$$

5.5.2 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = D_L.$$

где $\pm D_L$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание - Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, расчет результата контрольной процедуры и верхнего значения ($K_в$) и нижнего значения ($K_н$) норматива контроля проводят в соответствии с [приложением Д](#).

5.5.3 Реализация решающего правила контроля

5.5.3.1 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля.

5.5.3.2 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Примечание - Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_n \leq K_k \leq K_v.$$

5.6 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы

5.6.1 КПКП с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы

5.6.1.1 При применении метода добавок совместно с методом разбавления пробы погрешности, обусловленные операциями разбавления и введения добавок, а также погрешности средств измерений, применяемых для разбавления и введения добавок, не вносят статистически значимого вклада в погрешность результатов измерений содержания компонента.

5.6.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений* содержания компонента в трех контрольных образцах:

- в рабочей пробе -

$\bar{X}$,

- в рабочей пробе, разбавленной в h раз -

$\bar{X}'$,

- в пробе, разбавленной в h раз с введенной добавкой C_d определяемого компонента -

$\bar{X}''$.

* За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по [5.10](#).

Значения величины добавки C_d и коэффициента разбавления h удовлетворяют условиям:

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{h} > \left(\Delta_{\bar{X}} + \Delta_{\frac{\bar{X}}{h}} \right),$$

$$C_d > \Delta_{\frac{\bar{X}}{h}} + \Delta_{\left(\frac{\bar{X}}{h} + C_d \right)},$$

где

$\left(\pm \Delta_{\bar{x}, \bar{x}}, \pm \Delta_{\bar{x}, \frac{\bar{x}}{\eta}}, \pm \Delta_{\bar{x}, \left(\frac{\bar{x}}{\eta} + C_d \right)} \right)$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе (расчетному значению содержания компонента в разбавленной пробе, расчетному значению содержания компонента в разбавленной пробе с добавкой соответственно).

Если для характеристики погрешности (показателя точности) результатов анализа установлено постоянство ее значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе, разбавленной рабочей пробе и разбавленной рабочей пробе с добавкой, то значения коэффициента разбавления и величины добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций [таблицы 2](#).

Таблица 2

Рекомендуемые значения коэффициента разбавления и величины добавки в зависимости от характеристики погрешности результатов анализа*

* При значении $d_L > 50 \%$ - метод контроля не рекомендуется к использованию.

Характеристика относительной погрешности результатов анализа d_L , %	10	20	30	40	50	60
Коэффициент разбавления, не менее	1,22	1,5	1,86	2,33	3	4
Величина добавки, % от содержания компонента в пробе (используемой для внесения добавки), не менее	22	50	86	133	200	300

5.6.1.3 Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле

$$K_K = \bar{X}'' + (\eta - 1)\bar{X}' - \bar{X} - C_d.$$

Примечание - В частном случае, при

$$\eta = 2, K_x - \bar{X}'' + \bar{X}' = X - C_d$$

5.6.2 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K + \sqrt{\Delta_{\Delta, X}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{\Delta, X}^2 + \Delta_{\Delta, X}^2},$$

где

$\pm \Delta_{\Delta, X} (\pm \Delta_{\Delta, X}, \pm \Delta_{\Delta, X})$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе соответственно).

Примечания:

1 В частном случае, если

$$\Delta_{\Delta, X} = \Delta_{\Delta, X} = \Delta_{\Delta, X} = \Delta_{\Delta} \quad \text{и} \quad \eta = 2$$

$$K = \Delta_{\Delta} \sqrt{3} = 1,73 \Delta_{\Delta}$$

2 Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, расчет результата контрольной

процедуры и верхнего значения (K_v) и нижнего значения (K_n) норматива контроля проводят в соответствии с [приложением Д](#).

5.6.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с [5.5.3](#).

5.7 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок

5.7.1 КПКП с применением метода добавок

5.7.1.1 При применении метода добавок погрешности, обусловленные операциями введения добавок, а также погрешности средств измерений, применяемых для введения добавок, не вносят статистически значимого вклада в погрешность результатов измерений содержания компонента*.

* Если установлено отсутствие определяемого компонента в рабочей пробе (на уровне предела обнаружения методики анализа), то введение в рабочую пробу добавки C_d соответствующей диапазону действия методики, позволяет рабочую пробу с введенной добавкой рассматривать в качестве ОК с аттестованным значением C_d и использовать алгоритм контроля по [5.5](#) ($|K_k| = |$

$\bar{X} - C_d| \notin K = C_d$, где

$\bar{X}$ - результат анализа пробы с добавкой,

Δ_{C_d} - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая величине добавки).

5.7.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений* содержания определяемого компонента в рабочей пробе - $\bar{X}$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой - $\bar{X}'$.

* За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по [5.10](#).

Величина добавки C_d удовлетворяет условию

$$C_d > \Delta_{л, \bar{x}} + \Delta_{л, (\bar{x} + C_d)},$$

где

$\pm \Delta_{л, \bar{x}} \left(\pm \Delta_{л, \bar{x} + C_d} \right)$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе (расчетному значению содержания компонента в пробе с добавкой соответственно).

Если для характеристики погрешности (показателя точности) результатов анализа установлено постоянство ее значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и рабочей пробе с добавкой, то значения величины добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций [таблицы 2](#).

5.7.1.3 Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = \eta \bar{X}' - \bar{X} - C_d.$$

5.7.2 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{л.р.}}^2 + \Delta_{\text{л.т.}}^2},$$

где

$\pm \Delta_{\text{л.р.}} (\Delta_{\text{л.т.}})$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе соответственно).

Примечания:

1 В частном случае, если

$$\Delta_{\text{л.р.}} = \Delta_{\text{л.т.}} = \Delta_{\text{л.}},$$

$$K = \Delta_{\text{л.}} \sqrt{2} = 1,41 \Delta_{\text{л.}}$$

2 Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, расчет результата контрольной процедуры и верхнего значения ($K_{\text{в}}$) и нижнего значения ($K_{\text{н}}$) норматива контроля проводят в соответствии с [приложением Д](#).

5.7.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с [5.5.3](#).

5.8 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода разбавления пробы

5.8.1 КПКП с применением метода разбавления пробы

5.8.1.1 При применении метода разбавления пробы погрешности, обусловленные операциями разбавления, а также погрешности средств измерений, применяемых для разбавления, не вносят статистически значимого вклада в погрешность результатов измерений содержания компонента.

5.8.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений* содержания определяемого компонента в рабочей пробе -

$\bar{X}$ и в рабочей пробе, разбавленной в h раз -

$\bar{X}'$.

* За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по [5.10](#).

Значение коэффициента разбавления h удовлетворяет условию

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{\eta} > \left(\Delta_{\bar{X}} + \Delta_{\frac{\bar{X}}{\eta}} \right),$$

где $\pm \Delta_{\bar{X}} \left(\Delta_{\frac{\bar{X}}{\eta}} \right)$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе (расчетному значению содержания компонента в разбавленной пробе).

Если для характеристики погрешности (показателя точности) результатов анализа установлено постоянство ее значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и разбавленной рабочей пробе, то значения коэффициента разбавления могут быть установлены с учетом рекомендаций [таблицы 2](#).

5.8.1.3 Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле

$$K_k = \eta \bar{X}' - \bar{X}.$$

5.8.2 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2 \Delta_{\lambda, \bar{X}}^2 + \Delta_{\lambda, X}^2}$$

где

$\pm \Delta_{\lambda, \bar{X}} (\pm \Delta_{\lambda, X})$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в разбавленной пробе (рабочей пробе соответственно).

Примечания:

1 В частном случае, если

$$\Delta_{\lambda, \bar{X}} = \Delta_{\lambda, X} = \Delta_{\lambda} \quad \text{и} \quad \eta = 2,$$

$$K = \Delta_{\lambda} \sqrt{5} = 2,24 \Delta_{\lambda}.$$

2 Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, расчет результата контрольной процедуры и верхнего значения K_v и нижнего значения K_n нормативов контроля проводят в соответствии с [приложением Д](#).

5.8.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с [5.5.3](#).

5.9 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием КПКП с применением контрольной методики анализа

5.9.1 КПКП с применением контрольной методики анализа

5.9.1.1 При использовании КПКП с применением контрольной методики соблюдают следующие условия:

1) диапазоны действия контролируемой и контрольной методик соответствуют диапазону содержаний определяемого компонента в рабочих пробах, анализируемых в лаборатории;

2) для контрольной методики установлены значения характеристики погрешности результатов анализа при ее реализации в лаборатории;

3) показатель точности результатов анализа, получаемых по контрольной методике, формируется за счет показателя внутрилабораторной прецизионности, который, в свою очередь, не превышает показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, получаемых по контролируемой методике;

4) результаты анализа, получаемые по контрольной методике, отвечают требованиям внутреннего контроля.

5.9.1.2 При реализации контрольной процедуры получают в одинаковых условиях результаты контрольных измерений*

$\bar{X}_i$ и

$\bar{X}_k$ одной и той же пробы по контролируемой и контрольной методикам анализа соответственно.

* За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по [5.10](#).

5.9.1.3 Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X} - \bar{X}_k.$$

5.9.2 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}}^2 + \Delta_{\bar{X}_1}^2}$$

где

$\pm \Delta_{\bar{X}} (\pm \Delta_{\bar{X}_1})$ - характеристика погрешности результатов анализа при реализации контрольной (контролируемой) методики анализа в лаборатории, соответствующая содержанию компонента в пробе.

Примечания:

1 В частном случае, если $\Delta_{\bar{X}_1} = \Delta_{\bar{X}} = \Delta_x$

$$K = \Delta_x \sqrt{2} = 1,41 \Delta_x,$$

2 Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, расчет результата контрольной процедуры и верхнего значения K_v и нижнего значения K_n норматива контроля проводят в соответствии с [приложением Д](#).

5.9.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с [5.5.3](#).

5.10 Алгоритм контроля повторяемости при получении результатов контрольных измерений при реализации алгоритма оперативного контроля процедуры анализа

5.10.1 Контроль повторяемости результатов контрольных определений проводят, если НД на методику анализа предусмотрено проведение параллельных определений для получения результата анализа.

5.10.2 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов контрольных измерений, получаемых в соответствии с методикой анализа.

5.10.3 Процедура контроля предусматривает сравнение абсолютного расхождения r_K между наибольшим X_{max} и наименьшим X_{min} результатами контрольных определений, выполненных для получения результата контрольного измерения, с пределом повторяемости - r_n .

5.10.4 За результат контрольного измерения принимают среднее из результатов " n " контрольных определений, если выполняется условие

$$r_K = X_{max} - X_{min} \leq r_n. \quad (2)$$

5.10.5 Предел повторяемости, при отсутствии его регламентации в методике анализа, может быть рассчитан по формуле

$$r_n = Q(P, n) s_r,$$

где $Q(P, n)$ - коэффициент, зависящий от числа контрольных определений " n " и доверительной вероятности P . Значения коэффициента для доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 3;

s_r - СКО повторяемости (показатель повторяемости методики анализа), заданное в НД на методику анализа и соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднее арифметическое значение результатов контрольных определений.

(Поправка).

Таблица 3

Значения коэффициента $Q(P, n)$ для доверительной вероятности $P = 0,95$

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-----	---	---	---	---	---	---	---	---	----

$Q(P,n)$	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47
----------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

5.10.6 Если условие [\(2\)](#) не выполнено, процедуру контроля повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

5.11 Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа приведены в [приложении Е](#) (применительно к реализуемым контрольным процедурам).

6 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт

6.1 Общие представления

6.1.1 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт представляет собой графический способ контроля показателей качества результатов анализа.

Примечание - Общее руководство по построению контрольных карт дано в [ГОСТ Р 50779.40](#).

6.1.2 Для обеспечения стабильности результатов анализа и принятия оперативных мер по управлению процессом анализа одновременно строят контрольные карты для контроля показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности результатов анализа.

6.1.3 Для организации контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт определяют:

- необходимое число контрольных процедур для достоверной оценки каждого из контролируемых показателей качества результатов анализа (с учетом принятых значений неопределенности оценок характеристик этих показателей* согласно [приложению Ж](#));

* Оценку характеристики контролируемого показателя качества считают достоверной, если неопределенность этой оценки не превышает 0,33.

- временной диапазон для получения необходимого числа контрольных процедур (далее - временной диапазон), устанавливаемый с учетом: длительности процедуры выполнения анализа, стоимости анализа, взаимосвязи числа контрольных процедур с числом рабочих проб, анализируемых за определенный период времени.

Примечания:

1 При установлении временного диапазона могут быть использованы рекомендации по выбору числа контрольных процедур, реализуемых в течение месяца, в зависимости от объема анализируемых проб (в соответствии с [таблицей 4](#)).

2 При выполнении контрольных измерений с каждой серией рабочих проб допустимо откладывать на контрольной карте результаты контрольных процедур в привязке к однотипным условиям проведения анализа (например, один результат контрольной процедуры, выбранный случайным образом из числа полученных за рабочий день (ряд смен), если в течение рабочего дня (ряда смен) условия проведения анализа приняты стабильными). При этом, временной диапазон определяют исходя из числа результатов контрольных процедур, откладываемых на контрольной карте.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

Таблица 4

Рекомендуемое число контрольных процедур за месяц

Число анализируемых рабочих проб за месяц	Не более 10	От 11 до 20	От 21 до 50	От 51 до 100	От 101 до 200	От 201 до 500	Свыше 500
Число контрольных процедур, не менее	2	3	4	7	10	12	15

6.1.4 Для контроля стабильности показателей качества результатов анализа могут быть использованы контрольные карты Шухарта и контрольные карты кумулятивных сумм. Для контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности рекомендуется применение контрольных карт Шухарта, для контроля погрешности (систематической погрешности лаборатории) - контрольных карт Шухарта или контрольных карт кумулятивных сумм.

6.1.5 Применение контрольных карт Шухарта основано на сопоставлении результатов контрольных процедур с установленными нормативами контроля:

пределами действия (устанавливаемыми для доверительной вероятности $P = 0,997$) и пределами предупреждения (устанавливаемыми для доверительной вероятности $P = 0,95$).

6.1.6 Применение контрольных карт кумулятивных сумм основано на сопоставлении сумм результатов последовательных контрольных процедур с нормативами контроля - границами регулирования.

6.1.7 При контроле стабильности с использованием контрольных карт в течение временного диапазона в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольных процедур осуществляют контрольные измерения.

6.1.8 Контрольные измерения, необходимые для реализации контрольных процедур, проводят (по возможности) равномерно в течение временного диапазона.

Примечание - Если в НД на методику анализа предусмотрено проведение параллельных определений для получения результата анализа, то при контроле стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт за результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (без проведения процедуры проверки их расхождения на соответствие пределу повторяемости - r_n).

6.1.9 При построении контрольной карты Шухарта для каждого из контролируемых показателей качества результатов анализа:

- выбирают алгоритмы проведения контрольных процедур (контроль погрешности - с использованием ОК, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, контрольной методики анализа; контроль внутрилабораторной прецизионности и контроль повторяемости - с использованием ОК или рабочих проб);
- рассчитывают значения средней линии, пределов предупреждения и действия (в зависимости от выбранного алгоритма проведения контрольных процедур);
- наносят на контрольную карту (в виде горизонтальных линий) значения средней линии, пределов предупреждения и действия;
- в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольных процедур получают результаты контрольных измерений и формируют контрольные процедуры (в соответствии с [6.2](#));
- рассчитывают результаты контрольных процедур и в точке, соответствующей номеру контрольной процедуры, наносят их значения на контрольную карту.

Примечание - Масштабирование контрольной карты по вертикальной оси целесообразно проводить в долях предела предупреждения.

6.1.10 Построение контрольной карты Шухарта в единицах измеряемых содержаний

6.1.10.1 Контрольную карту допустимо строить:

- в привязке к началу, середине и концу диапазона анализа (если показатели качества результатов анализа установлены по данным лаборатории в виде постоянных значений в единицах измеряемых содержаний для всех поддиапазонов диапазона анализа рабочих проб);

- в привязке к началу и концу диапазона анализа рабочих проб (если показатели качества результатов анализа установлены в виде линейной зависимости от содержания определяемого компонента или в виде постоянного значения в относительных единицах для всего диапазона анализа рабочих проб). В этом случае, при использовании в качестве средств контроля - рабочих проб должны быть установлены поддиапазоны с постоянным значением (в единицах измеряемых содержаний) показателей качества результатов анализа.

6.1.10.2 Если показатели качества результатов анализа установлены расчетным путем по 4.7 на основе показателей качества методики анализа, то на этапе внедрения процедуры контроля построение контрольных карт проводят для каждого из поддиапазонов с постоянным значением показателей качества методики анализа либо в привязке к началу, середине и концу диапазона анализа рабочих проб (при задании показателей качества методики анализа в виде линейной зависимости от содержания определяемого компонента или в виде постоянного значения в относительных единицах для всего диапазона анализа рабочих проб), в последнем случае, при использовании в качестве средств контроля - рабочих проб, должны быть установлены поддиапазоны с постоянным значением (в единицах измеряемых содержаний) показателей качества результатов анализа.

6.1.10.3 При построении контрольной карты значения средней линии, пределов предупреждения и действия, результаты контрольных процедур рассчитывают: при контроле повторяемости и внутрिलाбораторной прецизионности - в соответствии с [таблицей 5](#) (столбец 2); при контроле погрешности - в соответствии с [таблицей 6](#) (столбец 2)*.

* Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, значения средней линии, пределов предупреждения и действия, результаты контрольных процедур для контроля погрешности рассчитывают в соответствии с [приложением И](#).

6.1.11 Построение контрольной карты Шухарта для всего диапазона анализа рабочих проб (при наличии зависимости показателей качества результатов анализа от содержания определяемого компонента)

6.1.11.1 Построению контрольной карты предшествует установление в лаборатории показателей качества результатов анализа.

Примечание - Недопустимо использование показателей качества результатов анализа, установленных расчетным способом по [4.7](#).

6.1.11.2 При построении контрольной карты используют приведенные величины - значения средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур, нормированные: при контроле погрешности - в единицах предела предупреждения; при контроле внутрилабораторной прецизионности - в единицах СКО внутрилабораторной прецизионности; при контроле повторяемости - в единицах СКО повторяемости.

6.1.11.3 Содержание определяемого компонента в используемых средствах контроля: образцах для контроля или рабочих пробах должно соответствовать, в общем случае, началу, середине и концу диапазона анализа рабочих проб, при этом, распределение средств контроля, частота проведения контрольных измерений для каждого из средств контроля подлежит взаимоувязке с числом (объемом) рабочих проб, анализируемых в различных точках диапазона.

Таблица 5

Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля: пределов действия и предупреждения, средней линии - при построении контрольных карт Шухарта для контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности

Наименование рассчитываемой величины	Расчет величин в единицах измеряемых содержаний	Расчет приведенных величин*	Примечания
1	2	3	4
Контроль повторяемости (для "n" контрольных определений)**			

Результат контрольной процедуры	$r_k = X_{max} - X_{min}$	$r_{k,o} = \frac{r_k}{\sigma_r}$	$X_{max}(X_{min})$ - максимальный (минимальный) результат из "n" контрольных определений; s_r - СКО повторяемости, соответствующее содержанию компонента в пробе найденному как среднее арифметическое значение результатов контрольных определений. (Поправка).
Средняя линия	$r_{cp} = a_n s_r$	$r_{cp,o} = \frac{r_{cp}}{\sigma_r} = a_n$	
Предел предупреждения	$r_{np} = A_{1,n} s_r$	$r_{np,o} = \frac{r_{np}}{\sigma_r} = A_{1,n}$	
Предел действия	$r_{\partial} = A_{2,n} s_r$	$r_{\partial,o} = \frac{r_{\partial}}{\sigma_r} = A_{2,n}$	
Контроль внутрилабораторной прецизионности (для двух контрольных измерений)			

Результат контрольной процедуры	$R_x = \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $	$R_{x,\sigma} = \frac{R_x}{\sigma_{R_x}}$	$\bar{X}_1(\bar{X}_2)$ - результат первичного (повторного) контрольного измерения; σ_{R_x} - СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений –
Средняя линия	$R_{\sigma} = a_2 \sigma_{R_x}$ $a_2 = 1,128$	$R_{\sigma,\sigma} = \frac{R_{\sigma}}{\sigma_{R_x}} = a_2 = 1,128$	
Предел предупреждения	$R_{np} = A_{1,2} \sigma_{R_x}$ $A_{1,2} = 2,834$	$R_{np,\sigma} = \frac{R_{np}}{\sigma_{R_x}} = A_{1,2} = 2,834$	
Предел действия	$R_d = A_{2,2} \sigma_{R_x}$ $A_{2,2} = 3,686$	$R_d = \frac{R_d}{\sigma_{R_x}} = A_{2,2} = 3,686$	

$$\bar{\bar{X}} \left(\bar{\bar{X}} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2}{2} \right)$$

(Поправка).

* При расчете результатов контрольных процедур, средней линии, пределов предупреждения и действия в приведенных величинах используют значения результатов контрольных процедур r_k , R_k , средней линии r_{cp} , R_{cp} , пределов предупреждения r_{np} , R_{np} и пределов действия r_d , R_d , определяемые по формулам столбца 2.

** Значения коэффициентов a_n , $A_{1,n}$, $A_{2,n}$

n	a_n	$A_{1,n}$	$A_{2,n}$
2	1,128	2,834	3,686
3	1,693	3,469	4,358
4	2,059	3,819	4,698
5	2,326	4,054	4,918

Таблица 6

Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля: пределов действия и предупреждения, средней линии - при построении контрольных карт Шухарта для контроля погрешности (в случае, когда показатель точности результатов анализа задан в виде симметричного относительно нуля интервала)

Наименование рассчитываемой величины	Расчет величин в единицах измеряемых содержаний	Расчет приведенных величин*	Примечания
1	2	3	4
Контроль погрешности с применением ОК			

Результат контрольной процедуры	$K_x = \bar{X} - C$	$K_{x,o} = \frac{K_x}{K_{np}}$	$\bar{X}$ - результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК; C - аттестованное значение ОК; $\pm D_l = \pm 2s(D_l)$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК
Средняя линия	$K_{cp} = 0$	$K_{cp,o} = \frac{K_{cp}}{K_{np}} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{np,e} = K_{np} = 2s(D_l) = D_l$ $K_{np,n} = -K_{np}$	$K_{np,e,o} = K_{np,o} = \frac{K_{np}}{K_{np}} = 1$ $K_{np,n,o} = -K_{np,o} = -1$	
Пределы действия	$K_{\partial,e} = K_{\partial} = 3s(D_l) = 1,5D_l = 1,5K_{np}$ $K_{\partial,n} = -K_{\partial}$	$K_{\partial,e,o} = K_{\partial,o} = \frac{K_{\partial}}{K_{np}} = 1,5$ $K_{\partial,n,o} = -K_{\partial,o} = -1,5$	
Контроль погрешности с применением метода разбавления пробы совместно с методом добавок			

Результат контрольной процедуры	$K_x = \bar{X}'' + (\eta - 1)\bar{X}' - \bar{X} - C_\partial$	$K_{x,\partial} = \frac{K_x}{K_{np}}$	$\bar{X}$ - результат контрольного измерения рабочей пробы;
Средняя линия	$K_{cp} = 0$	$K_{cp,\partial} = \frac{K_{cp}}{K_{np}} = 0$	$\bar{X}'$ - результат контрольного измерения разбавленной пробы;
Пределы предупреждения	$K_{np,d} = K_{np} = \sqrt{\Delta_{a,z}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{a,z}^2}$ $K_{np,n} = -K_{np}$	$K_{np,\partial,o} = K_{np,\partial} = \frac{K_{np}}{K_{np}} = 1$ $K_{np,n,o} = -K_{np,o} = -1$	$\bar{X}''$ - результат контрольного измерения разбавленной пробы а добавкой;
Пределы действия	$K_{\partial,o} = K_{\partial} = 1,5K_{np}$ $K_{\partial,n} = -K_{\partial}$	$K_{\partial,\partial,o} = K_{\partial,\partial} = \frac{K_{\partial}}{K_{np}} = 1,5$ $K_{\partial,n,o} = -K_{\partial,o} = -1,5$	h - коэффициент разбавления; C_∂ - величина добавки;

			$\pm \Delta_{\text{д.т}} (\pm \Delta_{\text{д.т}}, \pm \Delta_{\text{д.т}})$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе соответственно)
Контроль погрешности с применением метода добавок			

Результат контрольной процедуры	$K_x = \bar{X}' - \bar{X} - C_d$	$K_{x,\phi} = \frac{K_x}{K_{np}}$	$\bar{X}$ - результат контрольного измерения рабочей пробы;
Средняя линия	$K_{cp} = 0$	$K_{cp,\phi} = \frac{K_{cp}}{K_{np}} = 0$	$\bar{X}'$ - результат контрольного измерения пробы с добавкой;
Пределы предупреждения	$K_{np,\phi} = K_{np} = \sqrt{\Delta_{L,\bar{X}}^2 + \Delta_{L,\bar{X}}^2}$ $K_{np,n} = -K_{np}$	$K_{np,\phi,o} = K_{np,\phi} = \frac{K_{np}}{K_{np}} = 1$ $K_{np,n,o} = -K_{np,o} = -1$	C_d - величина добавки; $\pm \Delta_{L,\bar{X}} (\pm \Delta_{L,\bar{X}})$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе соответственно)
Пределы действия	$K_{d,\phi} = K_d = 1,5K_{np}$ $K_{d,n} = -K_d$	$K_{d,\phi,o} = K_{d,\phi} = \frac{K_d}{K_{np}} = 1,5$ $K_{d,n,o} = -K_{d,o} = -1,5$	
Контроль погрешности с применением метода разбавления пробы			

Результат контрольной процедуры	$K_x = \eta \bar{X}' - \bar{X}$	$K_{x,\phi} = \frac{K_x}{K_{np}}$	$\bar{X}$ - результат контрольного измерения рабочей пробы;
Средняя линия	$K_{cp} = 0$	$K_{cp,\phi} = \frac{K_{cp}}{K_{np}} = 0$	$\bar{X}'$ - результат контрольного измерения разбавленной пробы;
Пределы предупреждения	$K_{np,\phi} = K_{np} = \sqrt{\eta^2 \Delta_{л,г}^2 + \Delta_{л,г}^2}$ $K_{np,n} = -K_{np}$	$K_{np,\phi,o} = K_{np,\phi} = \frac{K_{np}}{K_{np}} = 1$ $K_{np,n,o} = -K_{np,o} = -1$	h - коэффициент разбавления; $\pm \Delta_{л,г} (\pm \Delta_{л,г}^2)$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в разбавленной пробе (рабочей пробе соответственно)
Пределы действия	$K_{\partial,\phi} = K_{\partial} = 1,5 K_{np}$ $K_{\partial,n} = -K_{\partial}$	$K_{\partial,\phi,o} = K_{\partial,\phi} = \frac{K_{\partial}}{K_{np}} = 1,5$ $K_{\partial,n,o} = -K_{\partial,o} = -1,5$	
Контроль погрешности с применением другой (контрольной) методики			

Результат контрольной процедуры	$K_x = \bar{X} - \bar{X}_x$	$K_{x,\phi} = \frac{K_x}{K_{np}}$	$\bar{X}$ - результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике анализа;
Средняя линия	$K_{cp} = 0$	$K_{cp,\phi} = \frac{K_{cp}}{K_{np}} = 0$	$\bar{X}_x$ - результат контрольного измерения пробы по контрольной методике анализа;
Пределы предупреждения	$K_{np,\phi} = K_{np} = \sqrt{\Delta_{n,\phi}^2 + \Delta_{n,\phi}^2}$ $K_{np,n} = -K_{np}$	$K_{np,\phi,\phi} = K_{np,\phi} = \frac{K_{np}}{K_{np}} = 1$ $K_{np,n,o} = -K_{np,o} = -1$	$\pm \Delta_{n,\phi} (\pm \Delta_{n,\phi}^2)$ - характеристика погрешности результатов анализа при реализации контрольной (контролируемой) методики анализа в лаборатории, соответствующая содержанию компонента в пробе
Пределы действия	$K_{\phi,\phi} = K_{\phi} = 1,5K_{np}$ $K_{\phi,n} = -K_{\phi}$	$K_{\phi,\phi,\phi} = K_{\phi,\phi} = \frac{K_{\phi}}{K_{np}} = 1,5$ $K_{\phi,n,o} = -K_{\phi,o} = -1,5$	
* При расчете результатов контрольных процедур, средней линии, пределов предупреждения и действия в приведенных величинах используют значения			

результатов контрольных процедур K_k , средней линии $K_{ср}$, пределов предупреждения $K_{пр}$ и пределов действия $K_{д}$, определяемые по формулам столбца 2.

6.1.11.4 При построении контрольной карты расчет значений средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур осуществляют: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности - в соответствии с [таблицей 5](#) (столбец 3); при контроле погрешности - в соответствии с [таблицей 6](#) (столбец 3)*.

* Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, значения средней линии, пределов предупреждения и действия, результаты контрольных процедур для контроля погрешности рассчитывают в соответствии с [приложением И](#).

6.1.11.5 Примеры построения контрольных карт Шухарта приведены в [приложении К](#).

6.1.12 Построение контрольной карты кумулятивных сумм

6.1.12.1 Построению контрольной карты предшествует установление в лаборатории показателя точности результатов анализа.

6.1.12.2 При построении контрольной карты применяют алгоритм проведения контрольной процедуры для контроля погрешности с использованием ОК.

П р и м е ч а н и е - Масштабирование контрольной карты по вертикальной оси целесообразно проводить в долях показателя точности результатов анализа.

6.1.12.3 Контрольную карту кумулятивных сумм допустимо строить в привязке к началу и концу диапазона анализа рабочих проб (если показатель точности результатов анализа установлен в виде линейной зависимости от содержания определяемого компонента или в виде постоянного значения в относительных единицах для всего диапазона анализа рабочих проб) или в привязке к началу, середине и концу диапазона анализа (если показатель точности результатов анализа установлен в виде постоянных значений в единицах измеряемых содержаний для всех поддиапазонов диапазона анализа рабочих проб).

6.1.12.4 При построении контрольной карты расчет значений средней линии, границ регулирования осуществляют в соответствии с [6.4.4](#), результатов контрольных процедур - в соответствии с [5.5.1](#).

6.1.13 Динамику изменения стабильности процесса анализа отслеживают на основе регулярного анализа данных контрольных карт (в соответствии с [6.3.4](#) - для контрольных карт Шухарта, в соответствии с [6.4.7](#) и [6.4.8](#) - для контрольных карт кумулятивных сумм).

Интерпретация результатов анализа данных контрольных карт является основанием для проведения (при необходимости) корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб.

6.2 Алгоритмы проведения контрольных процедур, используемых при построении контрольных карт

6.2.1 Алгоритм проведения контрольной процедуры для контроля повторяемости

6.2.1.1 Контрольные процедуры при контроле повторяемости осуществляют с использованием рабочих проб или ОК.

6.2.1.2 При реализации контрольной процедуры проводят в соответствии с НД на методику анализа n контрольных определений, необходимых для получения результата контрольного измерения. Если методикой анализа не предусмотрено проведение параллельных определений, для формирования контрольной процедуры ограничиваются проведением в условиях повторяемости двух контрольных определений.

6.2.1.3 Результат контрольной процедуры r_K рассчитывают по формуле

$$r_K = X_{max} - X_{min},$$

где $X_{max}(X_{min})$ - наибольший (наименьший) результат из контрольных определений, выполненных в условиях повторяемости.

Примечание - Расчет результатов контрольных процедур $r_{K,O}$ при построении контрольной карты в приведенных величинах выполняют в соответствии с [таблицей 5](#), столбец 3.

6.2.2 Алгоритм проведения контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности

6.2.2.1 Контрольные процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности осуществляют с использованием рабочих проб или ОК.

6.2.2.2 При реализации контрольной процедуры получают два результата контрольных измерений (первичного

$\bar{X}_1$ и повторного

$\bar{X}_2$) содержания компонента в одной и той же рабочей пробе либо в пробе ОК в условиях внутрिलाбораторной прецизионности.

6.2.2.3 Результат контрольной процедуры R_K рассчитывают по формуле

$$R_K = |\bar{X}_1 - \bar{X}_2|$$

Примечание - Расчет результатов контрольных процедур $R_{K,O}$ при построении контрольной карты в приведенных величинах выполняют в соответствии с [таблицей 5](#), столбец 3.

6.2.3 Алгоритмы проведения контрольных процедур для контроля погрешности соответствуют приведенным в [разделе 5](#).

Примечание - Расчет результатов контрольных процедур $K_{K,O}$ при построении контрольной карты в приведенных величинах выполняют в соответствии с [таблицей 6](#), столбец 3.

6.3 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта

6.3.1 Контроль повторяемости

6.3.1.1 Для контроля повторяемости используют контрольную карту, на которой откладывают результаты контрольных процедур - расхождения результатов контрольных определений.

Примечания:

1 При построении контрольной карты для диапазона (поддиапазона) с постоянным значением показателя повторяемости результатов анализа на одной контрольной карте откладывают расхождения результатов контрольных

определений проб, содержание определяемого компонента в которых соответствует этому диапазону (поддиапазону).

2 Если в НД на методику анализа предусмотрено проведение параллельных определений для получения результата анализа, то контрольную карту для контроля повторяемости допустимо строить с использованием результатов контрольных определений, выполняемых для получения результатов контрольных измерений при контроле внутрилабораторной прецизионности с применением контрольной карты.

3 Если в НД на методику анализа не предусмотрено проведение параллельных определений, контрольную карту строят с использованием результатов контрольных определений, выполняемых специально для целей контроля повторяемости.

6.3.1.2 Для построения контрольной карты рассчитывают и откладывают на контрольной карте значения средней линии, предела предупреждения и предела действия (в соответствии с [6.1.10](#) для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, [6.1.11](#) - для контрольных карт в приведенных величинах).

6.3.1.3 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим контрольную процедуру. По вертикальной оси откладывают результаты контрольных процедур (расчет результатов контрольных процедур в соответствии с [6.2.1](#)).

6.3.1.4 Результаты контрольных определений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования по результатам контроля заносят в таблицу. Рекомендуемая форма приведена в [таблице 7](#).

6.3.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности

6.3.2.1 Для контроля внутрилабораторной прецизионности может быть использовано два вида карт:

1) карта, на которой откладывают результаты контрольных процедур для контроля внутрилабораторной прецизионности, получаемые для различных проб*;

* При построении контрольной карты для диапазона (поддиапазона) с постоянным значением показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

$\sigma_{\bar{x}}$ используют пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует этому диапазону (поддиапазону).

2) карта, на которой откладывают последовательно текущие расхождения результатов контрольных измерений (предыдущего и последующего) одной и той же пробы, стабильной в течение временного диапазона, или ОК

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|, \dots,$$

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_{i+1}|, \dots,$$

$$|\bar{X}_L - \bar{X}_{L+1}| \text{ где } \{$$

$\bar{X}_i, i = 1, \dots, L + 1\}$ - результаты контрольных измерений, L - число контрольных процедур). Результаты контрольных измерений получают в условиях внутрилабораторной прецизионности.

6.3.2.2 Для построения каждого из видов контрольных карт рассчитывают и откладывают на контрольной карте значения средней линии, предела предупреждения и предела действия (в соответствии с [6.1.10](#) для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, [6.1.11](#) - для контрольных карт в приведенных величинах).

6.3.2.3 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим данную контрольную процедуру. По вертикальной оси откладывают результаты контрольных процедур (расчет результатов контрольных процедур в соответствии с [6.2.2](#)).

Таблица 7

Данные для построения контрольной карты для контроля повторяемости

Объект _____				
Определяемый _____				компонент
Методика анализа _____				
Единица _____				измерения
Период _____	заполнения _____	контрольной _____	карты	
Предел _____	предупреждения _____	_____		$r_{np}(r_{np,o})$
Предел _____	действия _____	_____		$r_d(r_{d,o})$
Средняя _____	линия _____	_____		$r_{cp}(r_{cp,o})$

Номер контрольной процедуры l , $(l = \overline{1, L})^1$	Результаты контрольных определений			Результат контрольной процедуры, $r_k = X_{\max} - X_{\min}$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения ²	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб ³
	Результат 1-го определения, X_1	...	Результат n -го определения, X_n			

				$\left(\bar{x}_{\tau, n_i} = \frac{\bar{x}_{\tau_i}}{C_{\tau_i}} \right)$		

¹ L - число контрольных процедур.

² Указывают в виде: "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения".

³ Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в [6.3.4](#).

6.3.2.4 Результаты контрольных измерений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования по результатам контроля заносят в таблицу по форме (рекомендуемой) [таблицы 8](#) (при построении контрольной карты первого вида), [таблицы 9](#) (при построении контрольной карты второго вида).

Пример построения контрольной карты второго вида приведен в [приложении К](#).

Таблица 8

**Данные для построения контрольной карты для контроля
внутрилабораторной прецизионности (при использовании различных проб)**

Объект			
Определяемый компонент _____			
Методика анализа _____			
Единица			измерения
Период	заполнения	контрольной	карты
Предел предупреждения _____			R_{np}
(R _{np,о} _____)			

Предел		действия		$R_d(R_{d,o})$	
Средняя		линия		$R_{cp}(R_{cp,o})$	
Номер контрольной процедуры l , $(l = \overline{1, L})^1$	Результаты контрольных измерений одной пробы		Результат контрольной процедуры, $R_{\lambda_i} = \bar{X}_{1_i} - \bar{X}_{2_i} $ $\left(R_{\lambda_{\alpha}} = \frac{R_{\lambda_i}}{\sigma_{R_{\lambda}}} \right)$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения ²	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения ²
	Первичного,	Повторного,			
	$\bar{X}_{1_i}$	$\bar{X}_{2_i}$			
¹ L - число контрольных процедур ² Указывают в виде: "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения". ³ Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в 6.3.4 .					

6.3.2.5 На основе результатов контрольных процедур (рассчитанных в единицах измеряемых содержаний), выполненных в течение временного диапазона при построении одной контрольной карты, может быть найдена оценка

σ'_{λ} показателя внутрилабораторной прецизионности по формуле

$$\sigma'_{R_x} = \frac{\sum_{i=1}^L R_{xi}}{L \cdot a_2} \text{ или } \sigma'_{R_x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L R_{xi}^2}{2L}},$$

где

R_{xi} - расхождение результатов контрольных измерений одной пробы - результат контрольной процедуры в соответствии с [6.2.2](#);

$$a_2 = 1,128;$$

L - число контрольных процедур, необходимых для достоверной оценки показателя внутрилабораторной прецизионности.

Таблица 9

Данные для построения контрольной карты текущих расхождений для контроля внутрилабораторной прецизионности

Объект			
Определяемый компонент _____			
Методика анализа _____			
Единица			измерения
Период	заполнения	контрольной	карты

Предел предупреждения R_{np} Предел действия $R_d(R_{d,o})$ Средняя линия $R_{cp}(R_{cp,o})$				
Номер контрольной процедуры l, $(l = \overline{1, L})^1$	Результат контрольного измерения $\bar{X}_l$ $(l = \overline{1, L+1})$	Результат контрольной процедуры, $R_{\bar{X}_l} = \bar{X}_l - \bar{X}_{l+1}$ $\left(R_{\sigma_{\bar{X}_l}} = \frac{R_{\bar{X}_l}}{\sigma_{\bar{X}_l}} \right)$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения²	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб³
¹ L - число контрольных процедур ² Указывают в виде: "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения". ³ Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в 6.3.4.				

6.3.2.6 Оцененное значение

σ'_{R_k} сравнивают с показателем внутрилабораторной прецизионности

σ_{R_k}

Если

$\sigma'_{R_k} \leq \sigma_{R_k}$, то может быть принято одно из следующих решений:

- 1) принимают для следующего временного диапазона показатель внутрилабораторной прецизионности, установленный ранее. Контрольные карты строят с установленными ранее границами регулирования;
- 2) устанавливают для следующего временного диапазона показатель внутрилабораторной прецизионности, равный

σ'_{R_k} . Контрольные карты строят с использованием границ регулирования, рассчитанных с применением этого показателя.

Если

$\sigma'_{R_k} > \sigma_{R_k}$, анализируют процесс измерений с учетом результатов контроля стабильности систематической погрешности лаборатории и принимают решение на основе рекомендаций, приведенных в [6.3.3.5-6.3.3.15](#).

6.3.3 Контроль погрешности

6.3.3.1 Для контроля погрешности используют контрольную карту, на которой откладывают результаты контрольных процедур в соответствии с выбранным алгоритмом КПКП.

При выборе КПКП с применением ОК допустимо в качестве ОК использовать стабильные, однородные по составу пробы, адекватные рабочим пробам (далее - контрольные пробы). В этом случае построению контрольной карты с применением контрольной пробы предшествует специальный эксперимент, предусматривающий одновременное проведение контрольных измерений ОК и контрольной пробы, что позволяет оценить наличие систематического смещения в результатах анализа контрольной пробы. Соответствующий алгоритм контроля приведен в [6.3.5](#).

Примечание - При построении контрольной карты для диапазона (поддиапазона) с постоянным значением показателя точности результатов анализа используют ОК или рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует этому диапазону (поддиапазону). При этом при формировании контрольных процедур с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы, или метода добавок, или метода разбавления пробы используют одну и ту же величину добавки, один и тот же коэффициент разбавления. При формировании контрольных процедур с применением контрольной методики анализа используют рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателя точности результатов анализа для контролируемой и контрольной методик.

6.3.3.2 Для построения контрольной карты в зависимости от используемого алгоритма КПКП рассчитывают (в соответствии с [6.1.10](#) для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, [6.1.11](#) - для контрольных карт в приведенных величинах) и откладывают на контрольной карте значения средней линии, пределов предупреждения и действия.

6.3.3.3 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим контрольную процедуру. По вертикальной оси откладывают результаты контрольных процедур (расчет результатов контрольных процедур в соответствии с [6.2.3](#)).

6.3.3.4 Результаты контрольных измерений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования на результаты контроля заносят в таблицу. Рекомендуемая форма таблицы при использовании алгоритма контроля с применением образцов для контроля приведена в [таблице 10](#) (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний) и в [таблице 11](#) (при построении контрольной карты в приведенных величинах), с применением метода добавок - в [таблице 12](#) (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний) и [таблице 13](#) (при построении контрольной карты в приведенных величинах). При использовании других алгоритмов контроля данные для построения контрольной карты оформляют (используя [таблицу 6](#)) аналогично.

Пример построения контрольной карты с использованием алгоритма контроля с применением образцов для контроля (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний) приведен в [приложении К](#).

Таблица 10

**Данные для построения контрольной карты для контроля погрешности
результатов анализа с использованием образцов для контроля**

(при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний)

Объект				
Определяемый компонент _____				
Методика анализа _____				
Единица измерения _____				
Период заполнения контрольной карты _____				
Предел	предупреждения	_____	$K_{пр,н}$	_____ $K_{пр,в}$
Предел действия _____ $K_{д,н}$ _____ $K_{д,в}$				
Средняя линия _____ $K_{ср}$				
Аттестованное значение образца для контроля _____ C				
Номер контрольной процедуры l ,	Результат контрольного измерения,	Результат контрольной процедуры,	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности

$(i = \overline{1, L})^1$	$\bar{X}_i$	$K_{\bar{x}} = \bar{X}_i - C$	действия или предупреждения ²	процедуры анализа рабочих проб ³
¹ L - число контрольных процедур. ² Указывают в виде: "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения". ³ Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в 6.3.4 .				

Таблица 11

**Данные для построения контрольной карты для контроля погрешности
результатов анализа с использованием образцов для контроля
(при построении контрольной карты в приведенных величинах)**

Объект				
Определяемый компонент				
Методика анализа				
Единица				измерения
Период	заполнения	контрольной	карты	

Предел	предупреждения	_____	$K_{пр,н,о}$	_____	$K_{пр,в,о}$
Предел	действия	_____	$K_{д,н,о}$	_____	$K_{д,в,о}$
Средняя линия _____ $K_{ср,о}$					
Номер контрольной процедуры l ,	Результат контрольного измерения,	Аттестованное значение образца для контроля, C_l	Результат контрольной процедуры,	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения ²	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб ³
$(l = \overline{1, L})^1$	X_l		$X_{l,n} = \frac{X_l - C_l}{\Delta_{\alpha}}$		
¹ L - число контрольных процедур. ² Указывают в виде: "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения". ³ Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в 6.3.4 .					

Таблица 12

**Данные для построения контрольной карты для контроля погрешности
результатов анализа с использованием метода добавок**

(при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний)

--

Объект _____				
Определяемый компонент _____				
Методика анализа _____				
Единица _____ измерения				
Период _____ заполнения _____ контрольной _____ карты _____				
Предел _____ предупреждения _____ $K_{пр,н}$ _____ $K_{пр,в}$ _____				
Предел _____ действия _____ $K_{д,н}$ _____ $K_{д,в}$				
Средняя _____ линия _____ $K_{ср}$				
Величина добавки ____С				

Номер контрольной процедуры l , $(l = \overline{1, L})^1$	Результаты контрольных измерений		Результат контрольной процедуры, $K_{к_l} = \bar{X}'_l - \bar{X}_l - C_0$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения ²	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб ³
	пробы с добавкой,	рабочей пробы,			
$\bar{X}'_l$	$\bar{X}_l$				

¹ L - число контрольных процедур

² Указывают в виде "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения".

³ Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в [6.3.4](#)

Таблица 13

**Данные для построения контрольной карты для контроля погрешности
результатов анализа с использованием метода добавок**

(при построении контрольной карты в приведенных величинах)

Объект _____					
Определяемый компонент _____					
Методика анализа _____					
Единица _____					измерения
Период	заполнения		контрольной		карты
Предел	предупреждения	_____	$K_{np,n,o}$	_____	$K_{np,v,o}$
Предел	действия	_____	$K_{d,n,o}$	_____	$K_{d,v,o}$
Средняя линия _____			$K_{cp,o}$		

Номер контрольной процедуры l , $\{l = \overline{1, L}\}_1$	Результаты контрольных измерений		Величина добавки, C_{d_i}	Результат контрольной процедуры, $K_{x_i} = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}_i - C_{d_i}}{\sqrt{\Delta^2_{x_i} + \Delta^2_{x_i}}}$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения ²	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб ³
	пробы с добавкой, $\bar{X}_i$	рабочей пробы, $\bar{X}_i$				

¹ L - число контрольных процедур.

² Указывают в виде: "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения".

³ Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в [6.3.4](#).

6.3.3.5 На основе результатов контрольных процедур, рассчитанных в единицах измеряемых содержаний и полученных в течение временного диапазона при построении одной контрольной карты, находят (при необходимости) в соответствии с [6.3.3.6-6.6.3.9](#) оценку характеристики систематической погрешности лаборатории

$$\Delta'_{x_{кр.}}$$

6.3.3.6 Рассчитывают математическое ожидание систематической погрешности $q'_л$ и ее среднеквадратическое отклонение

σ'_{ϵ_k} по формулам:

$$\theta'_R = \frac{\sum_{i=1}^L K_{x_i}}{L}; \quad \sigma'_{\epsilon_k} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (K_{x_i} - \theta'_R)^2}{L(L-1)}}$$

где K_k - результат контрольной процедуры в соответствии с [6.2.3](#) в зависимости от выбранного алгоритма реализации контрольной процедуры;

L - число контрольных процедур, необходимых для достоверной оценки характеристики систематической погрешности лаборатории.

6.3.3.7 Рассчитывают значение t :

$$t = \frac{|\theta'_R|}{\sigma'_{\epsilon_k}},$$

Полученное значение t сравнивают с $t_{табл}(f)$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ для доверительной вероятности $P = 0,95$. Значения $t_{табл}(f)$ приведены в [таблице Г.2](#).

6.3.3.8 Если $t \notin t_{табл}(f)$, то математическое ожидание систематической погрешности незначимо на фоне случайного разброса, и в этом случае его принимают равным нулю ($q'_л = 0$).

6.3.3.9 Оценку характеристики систематической погрешности лаборатории определяют по формуле

$$\Delta'_{\epsilon_r} = 2\sigma'_{\epsilon_r}, \text{ если } t \notin t_{\text{табл}}(f)$$

или по формуле

$$\Delta'_{\epsilon_{1,r}}(\Delta'_{\epsilon_{r,n}}) = \theta'_r \pm 2\sigma'_{\epsilon_1}, \text{ если } t > t_{\text{табл}}(f).$$

6.3.3.10 На основе определенных (в соответствии с [6.3.2.5](#) и [6.3.3.6-6.3.3.9](#)) по результатам контрольных процедур за временной диапазон оценок характеристик внутрилабораторной прецизионности и систематической погрешности лаборатории устанавливают оценку характеристики погрешности результатов анализа по формуле

$$\Delta'_r = 2\sqrt{(\sigma'_{R_r})^2 + (\sigma'_{\epsilon_r})} = 2\sigma(\Delta'_r), \text{ если } t \notin t_{\text{табл}}(f).$$

или по формуле

$$\Delta'_{r,n}(\Delta'_{r,n}) = \theta'_r \pm 2\sigma(\Delta'_r), \text{ если } t > t_{\text{табл}}(f).$$

Примечание – Если

$$\frac{\sigma'_{\epsilon_r}}{\sigma'_{R_r}} \leq \frac{1}{3}, \text{ то}$$

$\sigma(\Delta'_n)$ принимают равной

σ'_{2n}

6.3.3.11 Полученную оценку характеристики погрешности результатов анализа Δ'_n сравнивают с показателем точности результатов анализа D_n .

6.3.3.12 Если Δ'_n удовлетворяет условию *: $\Delta'_n \leq \Delta_n$, то может быть принято одно из следующих решений:

1) принимают для следующего временного диапазона показатель точности результатов анализа, установленный ранее. Контрольные карты строят с установленными ранее границами регулирования;

2) устанавливают для следующего временного диапазона показатель точности результатов анализа, равный $\Delta'_n \left(\left[\Delta'_{n,n}, \Delta'_{n,e} \right] \right)$. Контрольные карты строят с использованием границ регулирования, рассчитанных с использованием этого значения.

* Если показатель точности результатов анализа

$\left[\Delta'_{n,n}, \Delta'_{n,e} \right]$ и (или) его оценка

$\left[\Delta'_{n,n}, \Delta'_{n,e} \right]$ установлены в виде несимметричного относительно нуля интервала, то условие

$\Delta'_n \leq \Delta_n$ принимает вид

$$\Delta'_{д,с} \leq \Delta_{д,с} \text{ и } \Delta'_{л,н} \geq \Delta_{л,н}$$

6.3.3.13 Если $\Delta'_л$ удовлетворяет условию

$$\Delta > \Delta'_л > \Delta_л,$$

где D - показатель точности методики анализа,

$D_л$ - показатель точности результатов анализа, установленный расчетным путем по [4.7](#), то для следующего временного диапазона устанавливают показатель точности, равный $\Delta'_л$.

6.3.3.14 Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по форме Б.5.

6.3.3.15 Если $\Delta'_л$ удовлетворяет условию *

$$\Delta'_л > \Delta_л,$$

где $D_л$ - значение показателя точности результатов анализа, экспериментально установленное в лаборатории,

то процесс анализа приостанавливают, выясняют причины сложившейся ситуации и осуществляют корректирующие мероприятия.

* Если показатель точности результатов анализа

$[\Delta_{л,н}, \Delta_{л,с}]$ и (или) его оценка

$[\Delta'_{л,н}, \Delta'_{л,с}]$ установлены в виде несимметричного относительно нуля интервала, то условие

$\Delta'_л > \Delta_л$ принимает вид

$$\Delta'_{л,с} < \Delta_{л,с} \text{ и/или } \Delta'_{л,н} > \Delta_{л,н}$$

6.3.4 Анализ данных контрольных карт и их интерпретация

6.3.4.1 С целью отслеживания динамики изменения стабильности процесса анализа проводят регулярный анализ контрольных карт в течение временного диапазона.

6.3.4.2 При интерпретации данных контрольных карт для контроля повторяемости или внутрилабораторной прецизионности сигналом к возможному нарушению стабильности процесса анализа может служить появление на контрольной карте следующих ситуаций:

- 1) одна точка вышла за предел действия;
- 2) девять точек подряд находятся выше средней линии;
- 3) шесть возрастающих точек подряд;
- 4) две из трех последовательных точек находятся выше предела предупреждения;

5) четыре из пяти последовательных точек находятся выше половинной границы зоны предупреждения (т.е. четыре из пяти последовательных результатов контрольных процедур превышают значение

$$r_{cp} + \frac{r_{np} - r_{cp}}{2} \text{ при контроле повторяемости, значение}$$

$$R_{cp} + \frac{R_{np} - R_{cp}}{2} \text{ - при контроле внутрिलाбораторной прецизионности).}$$

6.3.4.3 При интерпретации данных контрольных карт для контроля погрешности сигналом к возможному нарушению стабильности процесса анализа может служить появление на контрольной карте следующих ситуаций:

- 1) одна точка вышла за пределы действия;
- 2) девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии;
- 3) шесть возрастающих или убывающих точек подряд;
- 4) две из трех последовательных точек вышли за пределы предупреждения;
- 5) четыре из пяти последовательных точек вышли за половинные границы зоны предупреждения;
- 6) восемь последовательных точек находятся по обеим сторонам средней линии и все эти точки вышли за половинные границы зоны предупреждения.

6.3.4.4 При появлении одной из перечисленных в [6.3.4.2](#) или [6.3.4.3](#) ситуаций процесс анализа приостанавливают, выясняют причины и вносят необходимые коррективы.

6.3.5 Контроль погрешности с использованием контрольных карт на основе применения контрольных проб

6.3.5.1 Для проведения контроля используют ОК (требования к ОК по [5.5.1.1](#)) и контрольную пробу, близкие по составу и адекватные анализируемым пробам.

6.3.5.2 Определяют число результатов анализа L , необходимых для достоверной оценки характеристики систематической погрешности лаборатории (в соответствии с [6.1.3](#) и [приложением Ж](#)).

6.3.5.3 Получают в условиях внутрилабораторной прецизионности L результатов контрольных измерений одновременно анализируемых контрольной пробы и ОК.

6.3.5.4 На основе полученных результатов контрольных измерений ОК находят, используя алгоритм по В.3.2, оценку показателя правильности результатов анализа в виде границ интервала

$[\Delta_{c_{n,n}}, \Delta_{c_{n,r}}]$ для доверительной вероятности $P = 0,95$.

6.3.5.5 На основе результатов контрольных измерений контрольной пробы

$\{\bar{X}_{kl}, l = 1, L\}$ рассчитывают среднее значение результатов контрольных измерений

$\bar{\bar{X}}_k$ и оценку показателя внутрилабораторной прецизионности

σ_{L_k} по формулам:

$$\bar{\bar{X}}_k = \frac{\sum_{l=1}^L \bar{X}_{kl}}{L};$$

$$\sigma_{\bar{x}_k} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (\bar{X}_{ki} - \bar{\bar{X}}_k)^2}{L-1}}$$

6.3.5.6 Используя оценку показателя правильности результатов анализа по 6.3.5.4 и оценку показателя внутрилабораторной прецизионности по 6.3.5.5, находят оценку показателя точности результатов анализа по формуле

$$\Delta_{\bar{x},\varepsilon} = |\Delta_{\bar{x},\varepsilon}| = \Delta_{\bar{x}} = 2\sqrt{\sigma_{\bar{x}_k}^2 + \frac{\Delta_{\bar{x}_k}^2}{4}} = 2\sigma(\Delta_{\bar{x}}),$$

если

$$\Delta_{\bar{x}_k,\varepsilon} = |\Delta_{\bar{x}_k,\varepsilon}| = \Delta_{\bar{x}_k} = 2\sigma_{\bar{x}_k}$$

или по формуле

$$\Delta_{\bar{x},\varepsilon}(\Delta_{\bar{x},\varepsilon}) = \theta_{\bar{x}} \pm 2\sqrt{\sigma_{\bar{x}_k}^2 + \sigma_{\bar{x}_k}^2} = \theta_{\bar{x}} \pm 2\sigma(\Delta_{\bar{x}})$$

если

$$\Delta_{\bar{x}_k,\varepsilon}(\Delta_{\bar{x}_k,\varepsilon}) = \theta_{\bar{x}_k} \pm 2\sigma_{\bar{x}_k}.$$

Примечание – Если

$$\frac{\sigma_{\epsilon_k}}{\sigma_{R_k}} \leq \frac{1}{3}, \text{ то } s(\Delta_k)$$

Δ_k) принимают равной

$$\sigma_{R_k}$$

6.3.5.7 Полученную оценку показателя точности результатов анализа сравнивают с показателем точности методики анализа.

6.3.5.8 Если оценка показателя точности результатов анализа больше показателя точности методики анализа, то делают вывод о нестабильности процесса анализа в лаборатории, определяют и реализуют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа.

6.3.5.9 Если оценка показателя точности результатов анализа не превышает показатель точности методики анализа, то:

- показатель точности результатов анализа устанавливают равным

$$\Delta_L \left(\left[\Delta_{L, \text{н}}, \Delta_{L, \text{с}} \right] \right);$$

- установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по форме Б.5;

- контрольную карту строят с применением контрольной пробы.

6.3.5.10 Построение контрольной карты для контроля погрешности с применением контрольной пробы проводят в соответствии с 6.3.5.11-[6.3.5.16](#).

6.3.5.11 Рассчитывают значение средней линии, верхние и нижние значения пределов предупреждения и действия по формулам:

$$K_{cp} = 0,$$

$$K_{np\delta} = 2\sigma_{\bar{x}},$$

$$K_{np\lambda} = -2\sigma_{\bar{x}},$$

$$K_{d\delta} = 3\sigma_{\bar{x}},$$

$$K_{d\lambda} = -3\sigma_{\bar{x}},$$

Полученные значения откладывают на контрольной карте.

6.3.5.12 Получают в порядке, определенном в лаборатории, результаты контрольных измерений

$\bar{X}$ контрольной пробы и рассчитывают результаты контрольных процедур по формуле

$$K_x = \bar{X} - \bar{\bar{X}}_x.$$

6.3.5.13 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим контрольную процедуру. По вертикальной оси откладывают результаты контрольных процедур.

6.3.5.14 Результаты контрольных определений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования по результатам контроля заносят в таблицу. Форма таблицы аналогична приведенной в [таблице 10](#).

6.3.5.15 Анализ контрольных карт проводят в соответствии с [6.3.4](#).

6.3.5.16 Положительные результаты контроля позволяют результатам анализа рабочих проб приписывать установленное по [6.3.5.9](#) значение показателя точности результатов анализа.

6.3.5.17 Использование для построения контрольной карты другой контрольной пробы предполагает повторное проведение процедуры, описанной в [6.3.5.1-6.3.5.16](#). При этом сопоставление вновь полученной оценки показателя точности результатов анализа проводят с ранее установленным значением показателя точности результатов анализа.

6.4 Контроль погрешности с использованием контрольных карт кумулятивных сумм

6.4.1 При построении контрольной карты используют результаты контрольных процедур по [5.5.1](#) с применением одного ОК.

6.4.2 При построении контрольной карты используют результаты контрольных измерений ОК, получаемые в течение временного диапазона.

6.4.3 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер результата контрольного измерения (соответствующий дате, исполнителю и другим факторам), на вертикальной - значения кумулятивных сумм (сумм последовательных результатов контрольных процедур).

6.4.4 Для построения контрольной карты рассчитывают значения границ регулирования и средней линии по формулам:

- верхняя контрольная граница $\Gamma_{\text{в}} = 2,4 D_L$;
- нижняя контрольная граница $\Gamma_{\text{н}} = -2,4 D_L$;
- средняя линия $\Gamma_{\text{ср}} = 0$.

Значения границ регулирования и средней линии откладывают на контрольной карте в виде горизонтальных линий.

6.4.5 Получают результаты контрольных измерений аттестованной характеристики ОК -

$\bar{X}$ и рассчитывают результаты контрольных процедур K_k в соответствии с [5.5.1](#).

6.4.6 Кумулятивные суммы рассчитывают и откладывают на контрольной карте, начиная с номера измерения $l = i$, результат контрольной процедуры для которого удовлетворяет условию:

$$K_{\bar{x}} < -\Delta_{\bar{x}}/4 \text{ или условию}$$

$$K_{\bar{x}} > \Delta_{\bar{x}}/4$$

6.4.7 На контрольной карте в точке, соответствующей номеру результата контрольного измерения l , откладывают значения кумулятивных сумм -

$$KU_l$$

(KU_i^+) , равные сумме последовательных результатов контрольных процедур K_{κ_i} , начиная с номера i (

$$KU_i^- = \sum_{j=1}^i K_{\kappa_j}, \text{ если}$$

$$K_{\kappa_i} < -\Delta_{\kappa}/4,$$

$$KU_i^+ = \sum_{j=1}^i K_{\kappa_j}, \text{ если}$$

$$K_{\kappa_i} < \Delta_{\kappa}/4).$$

Кумулятивные суммы рассчитывают до момента выполнения одного из следующих условий:

1) кумулятивная сумма изменила знак (переход через среднюю линию) или стала равной нулю;

2)

$$KU_i^+ > \Gamma_{\kappa} \text{ или}$$

$$KU_i^- < \Gamma_{\kappa}.$$

6.4.8 При выполнении первого условия считают, что процесс анализа находится в подконтрольном состоянии, расчет значений кумулятивных сумм приостанавливают.

При выполнении второго условия процесс анализа приостанавливают, выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной погрешности результатов анализа.

6.4.9 К расчету значений кумулятивных сумм и нанесению их на контрольную карту приступают при появлении вновь результата контрольного измерения, для которого результат контрольной процедуры K_n отвечает условию $K_n < -\Delta_d/4$ или условию $K_n > \Delta_d/4$.

Процесс построения контрольной карты соответствует [6.4.6-6.4.8](#).

6.4.10 Данные для построения контрольных карт кумулятивных сумм заносят в таблицу, рекомендуемая форма которой приведена в таблице 14.

Таблица 14

Данные для построения контрольных карт кумулятивных сумм

Объект _____					
Определяемый _____					
Методика _____					
Единица _____					
Период _____					
заполнения _____					
контрольной _____					
карты _____					
Аттестованное	значение	образца	для	контроля	_____
Показатель _____					
точности _____					
результатов _____					
анализа _____					
D _л _____					

Верхняя	контрольная	граница	_____	Г
Нижняя контрольная граница _____ Г _n				
Средняя	линия	_____	Г _c	

Номер контрольного измерения, <i>l</i>	Результат контрольного измерения, $\bar{X}_l$	Результат контрольной процедуры, $K_l = \bar{X} - C$	Результат сравнения* результата контрольной процедуры с критическим значением "-D _L /4"	Значение кумулятивной суммы, KU_l^-	Результат сравнения результата контрольной процедуры с критическим значением "D _L /4"	Значение кумулятивной суммы, KU_l^+

* Указывают (например, в виде символа "Ñ") для результатов контрольных процедур, являющихся сигналом для начала расчета кумулятивной суммы

6.4.11 Если значения показателя точности результатов анализа до построения контрольной карты были установлены расчетным путем по [4.7](#), то с использованием результатов контрольных процедур, полученных при построении контрольных карт кумулятивных сумм, может быть установлено фактическое значение показателя точности результатов анализа

Δ'_L по [6.3.3.5-6.3.3.10](#).

Если

$\Delta'_\lambda < \Delta$, то полученное значение

Δ'_λ принимают в качестве показателя точности результатов анализа для его последующего использования. Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по форме Б.5.

В противном случае процесс анализа приостанавливают, выясняют причины сложившейся ситуации и осуществляют корректирующие мероприятия.

7 Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа

7.1 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа предусматривает проверку соответствия статистических оценок характеристик систематической погрешности лаборатории и внутрилабораторной прецизионности, полученных на основе оценки качества ограниченной совокупности результатов контрольных измерений, значениям, установленным при реализации конкретной методики в лаборатории.

7.2 При реализации данной формы контроля устанавливают контролируемый период, в течение которого проводят проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа.

7.3 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа проводят на основе специально планируемого эксперимента.

7.4 В зависимости от специфики анализа, наличия средств контроля специально планируемый эксперимент может быть организован с применением ОК, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, контрольной методики анализа.

Примечание - В настоящей рекомендации рассмотрены эксперименты с применением ОК и метода добавок (для случая применения одной пробы или нескольких проб).

7.5 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением ОК

7.5.1 Выбирают ОК, соответствующий требованиям [5.5.1.1](#).

7.5.2 Получают случайным образом в течение контролируемого периода L результатов контрольных измерений* ОК ($L \geq 5$).

* За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по [5.10](#).

7.5.3 Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений

$\bar{\bar{X}}$, их среднеквадратическое отклонение S_x и математическое ожидание (оценку) систематической погрешности лаборатории θ'_x (отклонение среднего значения от аттестованного значения C образца для контроля) по формулам:

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^L \bar{X}_i}{L},$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{L - 1}},$$

$$\theta'_l = \bar{\bar{X}} - C,$$

где $\bar{X}_l$ - l -ый результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в ОК, $l = 1, \dots, L$.

7.5.4 Рассчитывают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВЛ}$ для доверительной вероятности $P = 0,95$ по формуле

$$K_{ВЛ} = \mu(f) \sigma_{\bar{x}},$$

где $f = L - 1$,

$\mu(f)$ - коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (приведен в [таблице 15](#));

$\sigma_{\bar{x}}$ - СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в ОК.

Таблица 15

Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки, для доверительной вероятности $P = 0,95$

f $\mu(f)$	f $\mu(f)$	f $\mu(f)$	f $\mu(f)$
4 1,54	10 1,35	16 1,28	40 1,18
5 1,49	11 1,34	17 1,27	50 1,16
6 1,45	12 1,32	18 1,27	70 1,14
7 1,42	13 1,31	19 1,26	100 1,12
8 1,39	14 1,30	20 1,25	
9 1,37	15 1,29	30 1,21	

7.5.5 Рассчитывают норматив контроля правильности для доверительной вероятности $P = 0,95$ по формуле

$$K_{\pi} = \sqrt{\frac{(t_{\text{табл}}(f) \cdot S_x)^2}{L} + \Delta_{\text{кр}}^2}$$

где $t_{\text{табл}}(f)$ - квантиль t - распределения Стьюдента (приведен в [таблице Г.2](#));

$\pm \Delta_{\text{кр}}$ - характеристика систематической погрешности лаборатории, соответствующая содержанию компонента в ОК.

Примечание - Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала, верхнее значение $K_{П,в}$ и нижнее значение $K_{П,н}$ норматива контроля правильности рассчитывают по формуле

$$K_{П,в}(K_{П,н}) = \theta_{\pi} \pm \sqrt{\frac{(t_{масл}(f) \cdot S_{\pi})^2}{L} + 4\sigma_{\epsilon_{\pi}}^2},$$

где

$$\theta_{\pi} = \frac{\Delta_{\epsilon_{\pi,н}} + \Delta_{\epsilon_{\pi,в}}}{2}, \quad \sigma_{\epsilon_{\pi}} = \frac{\Delta_{\epsilon_{\pi,в}} - \Delta_{\epsilon_{\pi,н}}}{4},$$

[

$$\Delta_{\epsilon_{\pi,н}},$$

$\Delta_{\epsilon_{\pi,в}}$] - границы интервала, в котором с вероятностью $P = 0,95$, находится систематическая погрешность лаборатории для результата анализа, соответствующего содержанию компонента в ОК.

7.5.6 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполняются следующие условия:

$$S_{\gamma} \leq K_{\text{ВЛ и}}$$

$$|\theta'_A| \leq K_{\text{Л}}.$$

В противном случае стабильность процесса анализа подвергают сомнению, выясняют и устраняют причины неудовлетворительного воспроизведения процедуры выполнения анализа.

Примечание - Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала, стабильность процесса анализа признают удовлетворительной при выполнении следующих условий:

$$S_{\gamma} \leq K_{\text{ВЛ и}}$$

$$K_{\text{Л,н}} \leq \theta'_A \leq K_{\text{Л,в}}.$$

7.5.7 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с использованием ОК приведена в [таблице Л.1](#).

7.6 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы

7.6.1 Эксперимент проводят при выполнении условий [5.7.1.1](#). Величина добавки должна соответствовать требованиям [5.7.1.2](#).

7.6.2 Получают случайным образом в течение контролируемого периода L результатов контрольных измерений* пробы и пробы с добавкой определяемого компонента ($L \geq 5$).

* За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по [5.10](#).

7.6.3 Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений

$$\bar{\bar{X}}_{\text{и}}$$

$\bar{\bar{X}}'$ содержания компонента в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, СКО результатов контрольных измерений содержания компонента в рабочей пробе S_x , в пробе с добавкой

$S_{\text{ж}}$ и математическое ожидание (оценку) систематической погрешности лаборатории

θ' (значение разности между средним значением результатов контрольных измерений в пробе с добавкой, в пробе без добавки и величиной добавки C_0) по формулам:

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^L \bar{X}_i}{L},$$

$$\bar{\bar{X}}' = \frac{\sum_{l=1}^L \bar{X}_l'}{L},$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\bar{X}_l - \bar{\bar{X}})^2}{L-1}},$$

$$S_x^{\theta} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\bar{X}_l' - \bar{\bar{X}}')^2}{L-1}},$$

$$\theta'_x = \bar{\bar{X}}' - \bar{\bar{X}} - C_{\theta},$$

где

$\bar{X}_l$ - l -ый результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе, $l = 1, \dots, L$;

$\bar{X}_l'$ - l -ый результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе, $l = 1, \dots, L$.

7.6.4 Рассчитывают нормативы контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВЛ}$,

$K_{ВЛ}^{\delta}$ для доверительной вероятности $P = 0,95$ по формулам

$$K_{ВЛ} = \mu(f) \cdot \sigma_{R_{*1}},$$

$$K_{ВЛ}^{\delta} = \mu(f) \cdot \sigma_{R_{*2}},$$

где $\sigma_{R_{*1}}$ - СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе;

$\sigma_{R_{*2}}$ - СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой;

$\mu(f)$ - коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (приведен в [таблице 15](#));

f - число степеней свободы, $f = L - 1$.

7.6.5 Рассчитывают норматив контроля правильности для доверительной вероятности $P = 0,95$ по формуле

$$K_{\Pi} = \sqrt{\frac{(t_{\text{табл}}(f) \cdot S_x)^2}{L} + (\Delta_{\kappa 1})^2 + \frac{(t_{\text{табл}}(f) \cdot S_x^d)^2}{L} + (\Delta_{\kappa 2})^2},$$

где $t(f)$ - квантиль t - распределения Стьюдента (приведен в [таблице Г.2](#)),

$\pm \Delta_{\kappa 1} (\pm \Delta_{\kappa 2})$ - характеристика систематической погрешности лаборатории, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе (в пробе с добавкой).

Примечание - Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала, верхнее значение $K_{\Pi, \text{в}}$ и нижнее значение $K_{\Pi, \text{н}}$ норматива контроля правильности рассчитывают по формуле

$$K_{\Pi\delta}(K_{\Pi\delta}) = \theta_{\kappa,2} - \theta_{\kappa,1} \pm \sqrt{\frac{(t_{\text{массл}}(f) \cdot S_x)^2}{L} + 4\sigma_{\epsilon_{\kappa,1}}^2 + \frac{(t_{\text{массл}}(f) \cdot S_x^{\partial})^2}{L} + 4\sigma_{\epsilon_{\kappa,2}}^2},$$

где

$$\theta_{\kappa,1} = \frac{\Delta_{\epsilon_{\kappa,1},1} + \Delta_{\epsilon_{\kappa,1},1}}{2},$$

$$\sigma_{\epsilon_{\kappa,1}} = \frac{\Delta_{\epsilon_{\kappa,1},1} - \Delta_{\epsilon_{\kappa,1},1}}{4},$$

$$\theta_{\kappa,2} = \frac{\Delta_{\epsilon_{\kappa,2},2} + \Delta_{\epsilon_{\kappa,2},2}}{2},$$

$$\sigma_{\epsilon_{\kappa,2}} = \frac{\Delta_{\epsilon_{\kappa,2},2} - \Delta_{\epsilon_{\kappa,2},2}}{4},$$

[

$$\Delta_{\epsilon_{\kappa,1},1},$$

$$\Delta_{\epsilon_{\kappa,1},1}] ([$$

$\Delta_{\kappa, 2}$,

$\Delta_{\kappa, 2}$)- границы интервала, в котором с вероятностью $P = 0,95$, находится систематическая погрешность лаборатории для результата анализа, соответствующего содержанию компонента в рабочей пробе (пробе с добавкой).

7.6.6 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполняются следующие условия:

$$S_x \leq K_{ВЛ},$$

$$S_x^d \leq K_{ВЛ}^d \text{ и } |\theta'_x| \leq K_{П}.$$

В противном случае стабильность процесса анализа подвергают сомнению, выясняют и устраняют причины неудовлетворительного воспроизведения процедуры выполнения анализа.

Примечание - Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала, стабильность процесса анализа признают удовлетворительной при выполнении следующих условий:

$$S_x \leq K_{ВЛ}, S_x^d \leq K_{ВЛ}^d \text{ и } K_{П,л} \leq \theta'_x \leq K_{П,д}.$$

7.6.7 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок (с использованием одной пробы) приведена в [таблице Л.2](#).

7.7 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб

7.7.1 Эксперимент проводят при нестабильности рабочих проб в течение контролируемого периода* и выполнении условий [5.7.1.1](#).

* При этом рабочие пробы должны быть стабильны на время проведения контрольных измерений

7.7.2 При проведении эксперимента используют:

- рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателя точности результатов анализа;

- одну и ту же величину добавки, отвечающую требованиям [5.7.1.2](#) для каждой пробы.

7.7.3 Получают в условиях внутрилабораторной прецизионности для каждой

$l(l = \overline{1, L})$ рабочей пробы 3 результата контрольных измерений* содержания определяемого компонента: два результата контрольных измерений рабочей пробы (основной -

$\bar{X}_{1i}$, и повторный $\bar{X}_{2i}$) и результат контрольного измерения рабочей пробы с внесенной добавкой

$C_d - \bar{X}'_{1i}$

* За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по [5.10](#).

7.7.4 Рассчитывают для каждой рабочей пробы результат контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности

R_{x_i} и результат контрольной процедуры для контроля погрешности

K_{x_i} по формулам

$$R_{x_i} = |X_{1_i} - X_{2_i}|$$

$$K_{x_i} = \bar{X}_i' - \bar{X}_{1_i} - C_d.$$

7.7.5 Рассчитывают статистическую оценку СКО внутрилабораторной прецизионности S_x , норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВЛ}$, статистические оценки математического ожидания систематической погрешности лаборатории $q'_{\text{л}}$ и СКО систематической погрешности лаборатории S_c , норматив контроля правильности $K_{П}$ по формулам

$$S_x = \sqrt{\sum_{i=1}^L \frac{R_{x_i}^2}{2L}};$$

$$K_{ВЛ} = \mu(f) \sigma_{x_i};$$

$$\theta'_r = \sum_{l=1}^L \frac{K_{n_l}}{L};$$

$$S_c = \sqrt{\sum_{l=1}^L \frac{(K_{n_l} - \theta'_r)^2}{L(L-1)}};$$

$$K_{\Sigma_r} = \mu(f)\Delta_{c_r}/2; K_{\Sigma_r} = \mu(f)\Delta_{c_r}/2,$$

$$K_{\Pi} = \sqrt{(t_{табл}(f)S_c)^2 + \Delta_{c_r}^2},$$

где $m(f)$ - коэффициент, учитывающий ограниченность выборки, для числа степеней свободы,

$f = L$ (приведен в [таблице 15](#));

σ_{Σ_r} - СКО внутрिलाбораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в анализируемых пробах.

$t_{табл}(f)$ - квантиль t - распределения Стьюдента для числа степеней свободы $f = L - 1$ (приведен в [таблице Г.2](#));

$\pm \Delta_{c_k}$ - характеристика систематической погрешности лаборатории, соответствующая содержанию компонента в анализируемых пробах

$$\left(\Delta_{c_k} = \left| \Delta_{c_{k,n}} \right| = \Delta_{c_{k,r}} \right)$$

Примечание - Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала [

$$\Delta_{c_{k,n}},$$

$\Delta_{c_{k,r}}]$, то норматив контроля СКО систематической погрешности лаборатории

K_{S_k} рассчитывают по формуле

$$K_{S_k} = \mu(f) \sigma_{c_k},$$

верхнее значение $K_{П,в}$ и нижнее значение $K_{П,н}$ норматива контроля правильности рассчитывают по формуле

$$K_{П.Б.}(K_{П.Н.}) = \theta_n \pm \sqrt{\frac{(t_{массл}(f) \cdot S_c)^2}{L} + 4\sigma_{c_k}^2},$$

где

$$\theta_n = \frac{\Delta_{c_{к,н}} + \Delta_{c_{л,Б}}}{2}, \quad \sigma_{c_k} = \frac{\Delta_{c_{л,Б}} - \Delta_{c_{к,н}}}{4},$$

[

$$\Delta_{c_{к,н}},$$

$\Delta_{c_{л,Б}}$] - границы интервала, в котором с вероятностью $P = 0,95$, находится систематическая погрешность лаборатории.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

7.7.6 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполняются следующие условия:

$$S_x \leq K_{ВП}, \quad S_c \leq K_{\xi} \quad \text{и} \quad |\theta_n| \leq K_{П}.$$

В противном случае стабильность процесса анализа подвергают сомнению, выясняют и устраняют причины неудовлетворительного воспроизведения процедуры выполнения анализа.

Примечание - Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала,

стабильность процесса анализа признают удовлетворительной при выполнении следующих условий:

$$S_x \leq K_{\text{ВЛ}}, \quad S_c \leq K_{\text{З}}, \quad \text{и} \quad K_{\text{ЛЗ}} \leq \theta_{\text{Л}} \leq K_{\text{Л,З}}$$

(Измененная редакция, Изм. № 1)

7.7.7 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок (с использованием нескольких рабочих проб) приведена в [таблице Л.3](#).

7.8 Если процедура контроля предусматривала использование показателей качества результатов анализа, установленных расчетным путем (по [4.7](#)), то фактически обеспечиваемые в лаборатории значения этих показателей могут быть определены на основе объединения данных ряда экспериментов, проводимых при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа.

С этой целью формируют контрольные процедуры, рассчитывают их результаты (

$R_{\text{вЛ}}$ для внутрилабораторной прецизионности,

$K_{\text{вЛ}}$ для погрешности), на основе результатов контрольных измерений, полученных в экспериментах с использованием ОК или рабочих проб, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателей качества результатов анализа. Число контрольных процедур, необходимое для достоверной оценки показателей качества результатов анализа (внутрилабораторной прецизионности, погрешности), определяют в соответствии с приложением Ж. Расчет оценок показателей качества результатов анализа проводят в соответствии с [6.3.2.5](#), [6.3.3.5-6.3.3.10](#).

Если

$\Delta'_A \leq \Delta$, то полученное значение Δ'_A принимают в качестве показателя точности результатов анализа для его последующего использования. Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по форме Б.5.

Если

$\Delta'_A > \Delta$, (что может иметь место в силу незначительного числа контрольных измерений при проведении отдельных экспериментов по проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа), то определяют и реализуют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа и принимают решение об увеличении числа контрольных измерений при проведении последующей периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа.

8 Контроль стабильности результатов анализа в форме выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа

8.1 Контроль стабильности результатов анализа с применением алгоритмов ВСК по альтернативному признаку позволяет осуществлять контроль погрешности и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа.

8.2 При организации ВСК в зависимости от специфики анализа, наличия средств контроля выбирают алгоритмы получения результатов контрольных процедур (по [5.5-5.9](#), [6.2.2](#)).

8.3 При проведении ВСК используют одноступенчатый корректируемый план статистического контроля по альтернативному признаку для приемлемого уровня качества 10 % или 6,5 % по [ГОСТ Р 50779.71](http://www.complexdoc.ru/gost_r_50779_71).

Примечания:

1 Под приемлемым уровнем качества понимают максимальную долю дефектных результатов анализа (результатов анализа с погрешностью, больше установленной) в контролируемой партии рабочих проб, при которой стабильность результатов анализа не может быть подвергнута сомнению.

2 При анализе состава проб объектов окружающей среды целесообразно использовать план статистического контроля для приемлемого уровня качества 10 %, при анализе проб промышленного производства - 6,5 %.

8.4 Параметрами одноступенчатого плана ВСК по альтернативному признаку являются:

- объем контролируемой совокупности результатов анализа рабочих проб (объем партии - N);
- число контрольных процедур (объем контрольной выборки - B), необходимых для оценки качества результатов анализа партии рабочих проб, выполняемых в течение контролируемого периода;
- нормативы ВСК - приемочные и браковочные числа (h и h' соответственно).

8.5 Приемочное число является критерием для признания результатов ВСК удовлетворительными. Под приемочным числом понимают число, равное допускаемому числу дефектных результатов контрольных процедур в выборке B , при этом результат контрольной процедуры считают дефектным, если он превышает установленный для него норматив контроля.

Браковочное число является критерием для признания результатов ВСК неудовлетворительными (как правило, $h' = h + 1$).

8.6 Критерии определения объема контрольной выборки и значения приемочных и браковочных чисел в зависимости от объема партии и уровня контроля качества (нормальный, усиленный, ослабленный контроль) приведены в [таблице 16](#) для приемлемого уровня качества 10 % и в [таблице 17](#) для приемлемого уровня качества 6,5 %. На стадии внедрения в лаборатории ВСК используют нормальный уровень контроля качества (нормальный контроль).

8.7 Для реализации алгоритма контроля проводят контрольные измерения* для получения результатов контрольных процедур, распределяя их по таблице

случайных чисел или другим случайным образом среди рядовых анализов рабочих проб.

* За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по [5.10](#).

8.8 Результаты контрольных процедур K_K и значения нормативов контроля K при контроле погрешности рассчитывают в соответствии с выбранным алгоритмом получения результата контрольной процедуры по [5.5-5.9](#).

При контроле внутрилабораторной прецизионности рассчитывают результат контрольной процедуры R_K в соответствии с [6.2.2](#), норматив контроля (предел внутрилабораторной прецизионности R_L) по формуле

$$R_L = 2,77\sigma_{R_L},$$

где σ_{R_L} - СКО внутрилабораторной прецизионности (показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа), соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднее арифметическое значение

$\bar{\bar{X}} \left(\bar{\bar{X}} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2}{2} \right)$ результатов контрольных измерений $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$, используемых для получения результата контрольной процедуры R_K .

(Поправка).

Таблица 16

Критерии определения объема выборки и значения приемочного и браковочного чисел для приемлемого уровня качества 10 % (в соответствии с ГОСТ [50779.71](#))

Объем партии (число результатов анализа) N			Объем выборки ¹ B	Контроль			
				усиленный	нормальный	ослабленный контроль	
						Приемочные числа h	Браковочные числа h'
От	2 до	8	2(2)	0	1	0	2
"	9 "	15	3(2)	1	1	0	2
"	16 "	25	5(2)	1	1	0	2
"	26 "	50	8(3)	1	2	1	3
"	51 "	90	13(5)	2	3	1	4
"	91 "	150	20(8)	3	5	2	5
"	151 "	280	32(13)	5	7	3	6
"	281 "	500	50(20)	8	10	5	8
"	501 "	1200	80(32)	12	14	7	10
"	1201 "	3200	125(50)	18	21	10	13
"	3201 "	10000	200(80)	18	21	10	13
"	10001 "	35000	315(125)	18	21	10	13

" 35001 "150000	500(200)	18	21	10	13
"150000 "500000	800(315)	18	21	10	13
500001 и выше	1250(500)	18	21	10	13
¹ Объем выборки в скобках указан для ослабленного контроля. ² Браковочные числа $h' = h + 1$					

Таблица 17

Критерии определения объема выборки и значения приемочного числа для приемлемого уровня качества 6,5 % (в соответствии с ГОСТ [50779.71](http://www.complexdoc.ru/50779.71))

Объем партии (число результатов анализа) N	Объем выборки ¹ B	Контроль					
		усиленный	нормальный	ослабленный контроль			
		Приемочные числа ² h		Приемочные числа h	Браковочные числа h'		
От 2 до 8	2(2)	0	0	0	1		
" 9 " 15	3(2)	0	0	0	1		
" 16 " 25	5(2)	1	1	0	2		
" 26 " 50	8(3)	1	1	0	2		
" 51 " 90	13(5)	1	2	1	3		
" 91 " 150	20(8)	2	3	1	4		

" 151 " 280	32(13)	3	5	2	5
" 281 " 500	50(20)	5	7	3	6
" 501 " 1200	80(32)	8	10	5	8
" 1201 " 3200	125(50)	12	14	7	10
" 3201 " 10000	200(80)	18	21	10	13
" 10001 " 35000	315(125)	18	21	10	13
" 35001 " 150000	500(200)	18	21	10	13
" 150000 " 500000	800(315)	18	21	10	13
500001 и выше	1250(500)	18	21	10	13
¹ Объем выборки в скобках указан для ослабленного контроля.					
² Браковочные числа $h' = h + 1$					

8.9 Подсчитывают в выборке B число h_K дефектных результатов контрольных процедур, т.е. результатов, для которых результат контрольной процедуры (K_K или R_K) выходит за нормативы контроля (K или R_L):

$|K_K| > K$ - при контроле погрешности результатов анализа,

$R_K > R_L$ - при контроле внутрилабораторной прецизионности.

Примечание - Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, результат контрольной процедуры при контроле погрешности результатов анализа считают дефектным при выполнении одного из условий:

$$K_K > K_v \text{ или } K_K < K_n.$$

8.10 Полученное значение h_K сравнивают с приемочным числом h .

Если $h_K < h$, то внутрилабораторную прецизионность (при контроле внутрилабораторной прецизионности) или погрешность результатов анализа (при контроле погрешности) партии рабочих проб, выполненных в течение контролируемого периода, считают удовлетворительной.

Если $h_K > h'$, то внутрилабораторную прецизионность или погрешность результатов анализа признают неудовлетворительной.

После выяснения и устранения возможных причин неудовлетворительной внутрилабораторной прецизионности или погрешности результатов анализа может быть принято одно из следующих решений: провести повторный ВСК результатов анализа партии рабочих проб; установить для последующей выборки В контрольных процедур более жесткий уровень контроля качества.

8.11 Если внутрилабораторная прецизионность или погрешность результатов анализа при нормальном контроле в течение десяти последовательных контролируемых периодов (десяти последовательных партий результатов анализа) признана удовлетворительной, и суммарное количество дефектных результатов контрольных процедур в десяти выборках не превосходит соответствующего предельного числа, указанного в [таблице 18](#), допускают переход на ослабленный уровень контроля качества (ослабленный контроль). Если при проведении ослабленного контроля число дефектных результатов контрольных процедур окажется меньше браковочного числа, но больше приемочного, переходят на нормальный уровень контроля качества (нормальный контроль).

8.12 При освоении новых методик анализа (разработке новых НД на методики анализа) целесообразно применение усиленного контроля. Переход от усиленного к нормальному контролю осуществляют, если внутрилабораторная прецизионность или погрешность результатов анализа в течение пяти последовательных контролируемых периодов (для пяти последовательных партий результатов анализа) признана удовлетворительной.

Переход от нормального контроля к усиленному рекомендуется применять в случае признания неудовлетворительным качества анализа двух из пяти последовательных партий результатов анализа.

Таблица 18

Предельные числа дефектных результатов контрольных процедур для перехода к ослабленному контролю

Объем десяти выборок	Предельные числа при приемлемом уровне качества 10 %	Предельные числа при приемлемом уровне качества 6,5 %
20-29	0	0
30-49	0	0
50-79	2	0
80-129	4	2
130-199	8	4
200-319	14	8
320-499	24	14
500-799	40	25
800-1249	68	42
1250-1999	110	69
2000-3149	181	115

8.13 Схема ВСК внутрилабораторной прецизионности (погрешности результатов анализа) приведена на [рисунке 1](#).

8.14 Форма регистрации результатов ВСК внутрилабораторной прецизионности приведена в [приложении М](#). Результаты ВСК погрешности результатов анализа регистрируют аналогично.

8.15 Если при проведении ВСК используемые при расчете нормативов контроля (для выявления дефектных результатов контрольных процедур) показатели качества результатов анализа установлены расчетным путем, то фактически обеспечиваемые в лаборатории значения этих показателей могут быть установлены на основе результатов контрольных процедур* (

$R_{\text{в}}$ - для внутрилабораторной прецизионности,

$K_{\text{п}}$ - для погрешности), полученных при реализации ВСК с использованием ОК или рабочих проб, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателей качества результатов анализа. Число контрольных процедур, необходимое для достоверной оценки показателей качества результатов анализа (внутрилабораторной прецизионности, погрешности), определяют в соответствии с [приложением Ж](#). Расчет оценок показателей качества результатов анализа проводят в соответствии с [6.3.2.5](#), [6.3.3.5](#)-[6.3.3.10](#).

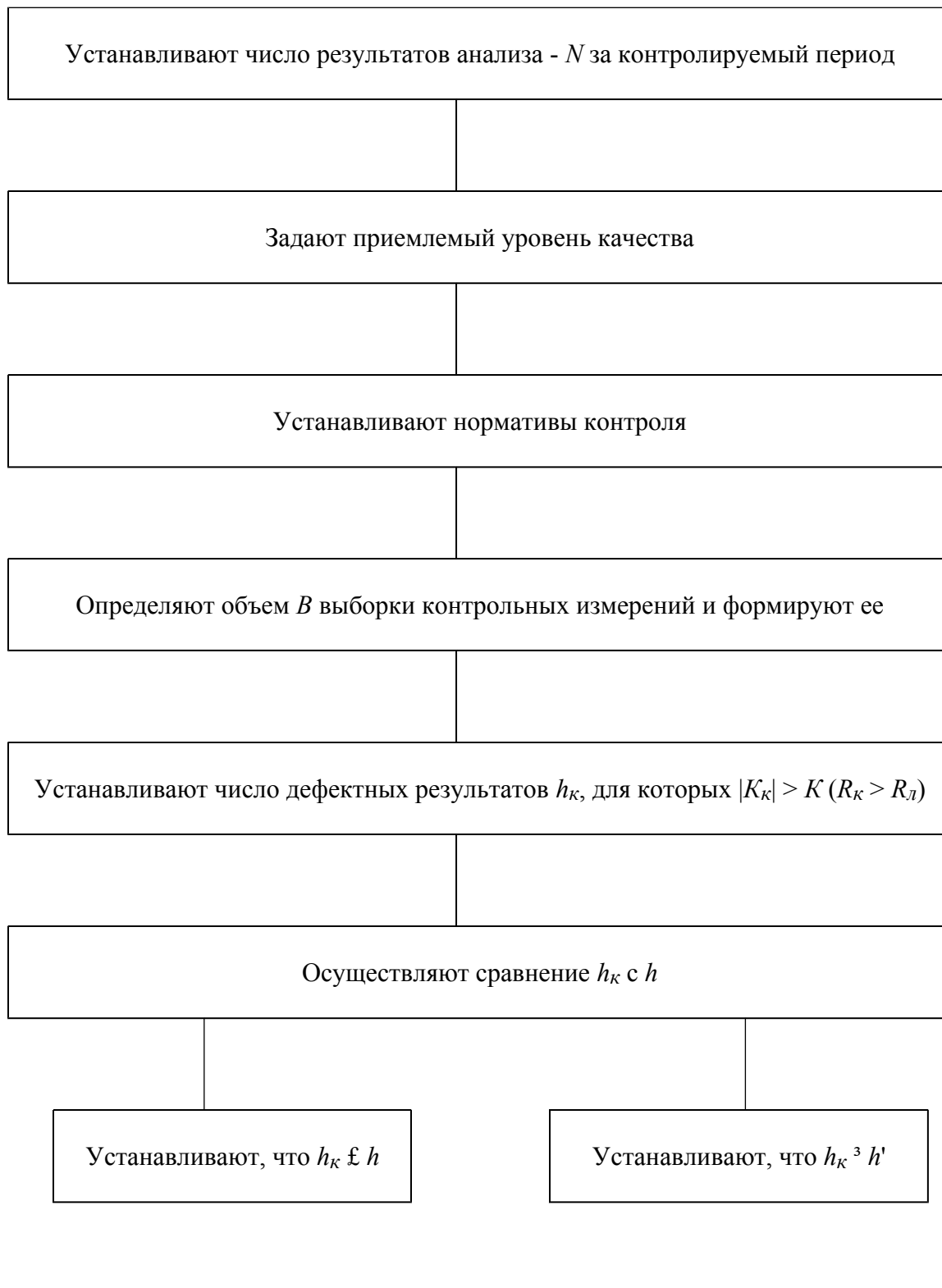
* Без учета дефектных результатов.

Если

$\Delta'_{\text{л}} \leq \Delta$, то полученное значение $\Delta'_{\text{л}}$ принимают в качестве показателя точности результатов анализа для его последующего использования. Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по форме Б.5.

При последующем проведении ВСК установленные значения $\Delta_{\text{л}}$,

σ_2 используют при расчете нормативов контроля, соответствующих алгоритмам получения результатов контрольных процедур.



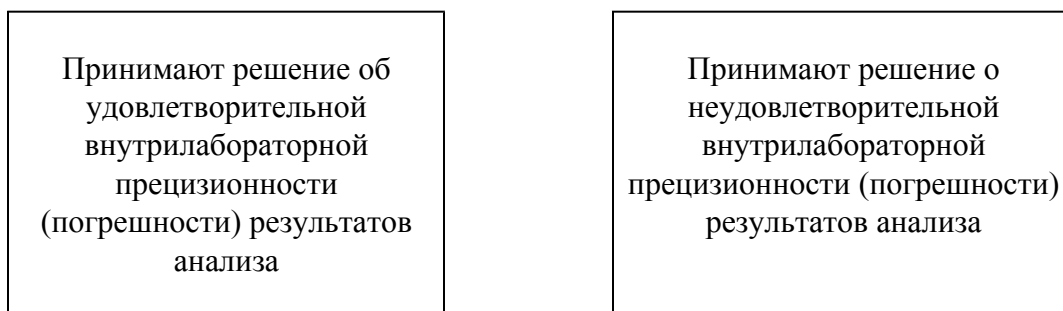


Рисунок 1 - Схема ВСК внутрилабораторной прецизионности (погрешности) результатов анализа по альтернативному признаку.

Приложение А

Обозначения и сокращения

А.1 Сокращения:

НД - нормативный документ;

ОК - образец для контроля;

СО - стандартный образец;

АС - аттестованная смесь;

СКО - среднее квадратическое отклонение;

ВСК - выборочный статистический контроль;

КПКП - контрольная процедура для контроля погрешности;

ОО - образец для оценивания.

А.2 Обозначения:

P - доверительная вероятность;

$\pm D$, $[D_H, D_B]$ - показатель точности методики анализа (для $P = 0,95$), характеристика погрешности методики анализа (интервальная оценка);

$s(D)$ - показатель точности методики анализа, характеристика погрешности методики анализа (точечная оценка);

$\pm D_L, [D_{L,n}, D_{L,e}]$ - показатель точности результатов анализа (для $P = 0,95$), характеристика погрешности результатов анализа (интервальная оценка);

$\pm d_L$ - показатель точности результатов анализа (для $P = 0,95$), характеристика погрешности результатов анализа в относительных единицах, % (интервальная оценка);

$s(D_L)$ - показатель точности результатов анализа, характеристика погрешности результатов анализа (точечная оценка);

$\pm D_C, [D_{C,n}, D_{C,e}]$ - показатель правильности методики анализа (для $P = 0,95$), характеристика систематической погрешности методики анализа (интервальная оценка);

$s(D_C)$ - показатель правильности методики анализа, характеристика систематической погрешности методики анализа (точечная оценка);

q - математическое ожидание (оценка) систематической погрешности методики анализа;

$\pm \Delta_{\epsilon_r}, [$

$\Delta_{\epsilon_{r,n}}, \Delta_{\epsilon_{r,e}}]$ - показатель правильности результатов анализа (для $P = 0,95$), характеристика систематической погрешности лаборатории (интервальная оценка);

σ_{ϵ_r} - показатель правильности результатов анализа, характеристика систематической погрешности лаборатории (точечная оценка);

q_L - математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории;

sR - показатель воспроизводимости методики анализа (точечная оценка);

R - предел воспроизводимости;

$\sigma_{\text{вн}}$ - показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа (точечная оценка);

R_L - предел внутрилабораторной прецизионности;

s_r - показатель повторяемости методики анализа (точечная оценка);

r_n - предел повторяемости для " n " результатов параллельных определений;

$\sigma_{\text{вн}}$ - показатель повторяемости результатов анализа (точечная оценка);

n - число параллельных определений;

X - результат единичного анализа, результат контрольного определения;

$\bar{X}$ - результат анализа, результат контрольного измерения;

$\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, результатов контрольных измерений;

C - аттестованное значение ОК, аттестованное значение ОО;

h - коэффициент разбавления;

C_0 - величина добавки;

K_k - результат контрольной процедуры при контроле погрешности;

K - норматив контроля погрешности при оперативном контроле процедуры анализа;

$K_{\text{в}}$ - верхнее значение норматива контроля погрешности при оперативном контроле процедуры анализа;

$K_{\text{н}}$ - нижнее значение норматива контроля погрешности при оперативном контроле процедуры анализа;;

R_k - результат контрольной процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности;

r_k - результат контрольной процедуры при контроле повторяемости;

S - среднее квадратическое отклонение;

X_{max} - максимальный результат из " n " параллельных определений;

X_{min} - минимальный результат из " n " параллельных определений;

$K_{\text{ср}}$ - средняя линия при построении контрольных карт Шухарта для контроля погрешности;

$R_{\text{ср}}$ - средняя линия при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности;

$r_{\text{ср}}$ - средняя линия при построении контрольных карт для контроля повторяемости;

$K_{\text{нр,в}}, K_{\text{нр}}$ - верхний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля погрешности;

$K_{\text{нр,н}}$ - нижний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля погрешности;

$R_{\text{нр}}$ - предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности;

$r_{\text{нр}}$ - предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля повторяемости;

$K_{\partial,в}$, K_{∂} - верхний предел действия при построении контрольных карт для контроля погрешности;

$K_{\partial,н}$ - нижний предел действия при построении контрольных карт для контроля погрешности;

R_{∂} - предел действия при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности,

r_{∂} - предел действия при построении контрольных карт для контроля повторяемости;

$K_{к,о}$ - результат контрольной процедуры при контроле погрешности в приведенных величинах;

$R_{к,о}$ - результат контрольной процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности в приведенных величинах;

$r_{к,о}$ - результат контрольной процедуры при контроле повторяемости в приведенных величинах;

$K_{np,в,о}$ - верхний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля погрешности в приведенных величинах,

$K_{np,н,о}$ - нижний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля погрешности в приведенных величинах;

$R_{np,о}$ - предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности в приведенных величинах;

$r_{np,о}$ - предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля повторяемости в приведенных величинах;

$K_{\partial,в,о}$ - верхний предел действия при построении контрольных карт для контроля погрешности в приведенных величинах;

$K_{\partial,н,о}$ - нижний предел действия при построении контрольных карт для контроля погрешности в приведенных величинах;

$R_{\partial,о}$ - предел действия при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности в приведенных величинах;

$r_{\partial,о}$ - предел действия при построении контрольных карт для контроля повторяемости в приведенных величинах;

L - число контрольных процедур;

$\Gamma_{\text{в}}$ - верхняя граница регулирования при построении контрольных карт кумулятивных сумм;

$\Gamma_{\text{н}}$ - нижняя граница регулирования при построении контрольных карт кумулятивных сумм;

$\Gamma_{\text{ср}}$ - средняя линия при построении контрольных карт кумулятивных сумм;

KU^+, KU^- - кумулятивная сумма;

$KBП$ - норматив контроля внутрилабораторной прецизионности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

$КП$ - норматив контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

$КП_{\text{в}}$ - верхнее значение норматива контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

$КП_{\text{н}}$ - нижнее значение норматива контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

f - число степеней свободы;

l, j - текущий индекс;

$h_{\text{к}}$ - число дефектных результатов контрольных процедур,

h - приемочное число,

h' - браковочное число;

N - объем партии результатов анализа рабочих проб;

B - объем выборки;

g - соотношение между показателем внутрилабораторной прецизионности результатов анализа и показателем повторяемости;

θ_{Δ} - математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории, соответствующее реализуемой контрольной процедуре;

s_K - СКО погрешности результатов анализа, соответствующее реализуемой контрольной процедуре;

K_{Δ} - норматив контроля СКО систематической погрешности лаборатории;

Приложение Б

Общие требования к организации эксперимента по установлению показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории

Б.1 Оценку показателей качества результатов анализа проводит назначаемый руководителем лаборатории совет специалистов, в состав которого входят аналитики и метрологи, имеющие достаточный опыт по разработке и оценке метрологических характеристик методик анализа. Необходимо, чтобы специалисты, входящие в состав совета, владели:

- формами представления и способами выражения характеристик и норм погрешности результатов анализа и формами их связи с показателями точности, правильности, прецизионности методик и результатов анализа;
- формами представления результатов анализа;
- номенклатурой характеристик погрешности и формами их представления для всех возможных случаев применения;

- расчетными и экспериментально-расчетными методами оценки характеристик погрешности и ее составляющих;
- основными методами измерений, положенными в основу методик анализа;
- методологией планирования и проведения метрологических исследований при реализации в лаборатории методики анализа.

Б.2 Совет специалистов составляет программу оценивания характеристик погрешности и ее составляющих. При составлении программы следует предусмотреть:

- перечень оцениваемых характеристик погрешности и ее составляющих;
- количество образцов для оценивания;
- необходимое количество серий результатов параллельных определений каждого образца,
- форму представления экспериментальных данных;
- сроки проведения эксперимента.

Б.3 Рекомендуемые методы оценки показателей качества результатов анализа приведены в приложении В.

Б.4 Результаты оценки показателей качества результатов анализа оформляют протоколом по форме, приведенной в Б.5. Протокол утверждает руководитель лаборатории, применяющей методику, при наличии согласующей подписи представителя метрологической службы и (или) управляющего по качеству лаборатории, если последнему соответствующие функции переданы метрологической службой предприятия.

Б.5 Форма протокола оценки показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории

Протокол

установленных показателей качества результатов анализа при реализации
методики анализа в лаборатории *

* Установленные значения показателей качества результатов анализа могут быть уточнены по результатам внутреннего контроля. В этом случае необходимо оформление нового протокола.

Наименование лаборатории, применяющей данную методику

Наименование методики анализа _____

Обозначение НД на методику анализа _____

Показатели качества результатов анализа были оценены на основе

данных специального эксперимента *контрольных измерений,*

(ненужное зачеркнуть)

полученных в период с ____ по ____ .

Диапазон измерений и значения показателей точности, правильности и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа:

Диапазон измерений	Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа в виде среднего квадратического отклонения, $\sigma_{\Delta_{\kappa}}$	Показатель правильности результатов анализа (границы, в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью P), ($\Delta_{\Delta_{\kappa, \text{н}}}, \Delta_{\Delta_{\kappa, \text{в}}}$) или $\pm$ $\Delta_{\Delta_{\kappa}}$ при	Показатель точности результатов анализа (границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики находится с принятой вероятностью P) ($D_{\Delta_{\kappa, \text{н}}}$, $D_{\Delta_{\kappa, \text{в}}}$) или $D_{\Delta_{\kappa}}$ при $ D_{\Delta_{\kappa, \text{н}}} = D_{\Delta_{\kappa, \text{в}}}$
--------------------	--	--	---

		$\Delta_{t_{\text{к.л}}} =$ $\Delta_{t_{\text{к.л}}}$
СОГЛАСОВАНО Представитель метрологической службы предприятия (управляющий по качеству лаборатории) _____ " ____ " _____ 200 ____ г.		Утверждаю Руководитель лаборатории _____ " ____ " _____ 200 ____ г.

Приложение В

Методы оценки показателей качества результатов анализа

В.1 В настоящей рекомендации рассмотрены следующие методы оценки показателей качества результатов анализа:

- с помощью набора образцов для оценивания;
- с применением метода добавок.

В.2 Основные допущения при использовании методов оценки показателей качества результатов анализа

В.2.1 Распределение случайной погрешности результата анализа принимают нормальным*.

* На практике достаточно, чтобы распределение случайной погрешности было симметричным и одномодальным.

В.2.2 Распределение неисключенной систематической погрешности лаборатории принимают нормальным*.

* На практике достаточно, чтобы распределение систематической погрешности лаборатории было симметричным и одномодальным.

В.2.3 Распределение погрешности аттестованного значения образцов для оценивания (ОО) и аттестованного значения добавки принимают равномерным.

В.2.4 Влияющие факторы пробы не оказывают значимого влияния на погрешность результата анализа.

В.3 Метод оценки показателей качества результатов анализа с помощью набора образцов для оценивания

В.3.1 Требования к ОО

В.3.1.1 В качестве образцов для оценивания используют СО или АС*.

* Для оценки показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа допускают использование рабочих проб.

В.3.1.2 ОО выбирают таким образом, чтобы содержание определяемого компонента в ОО позволило охватить весь диапазон анализа рабочих проб.

В.3.1.3 Общий состав ОО соответствует области применения методики анализа.

В.3.1.4 ОО стабильны во время проведения эксперимента.

В.3.1.5 В общем случае число ОО: не менее трех.

Примечания:

1 Если по априорным данным установлено отсутствие значимой зависимости погрешности результатов анализа, выполняемых по методике, от измеряемого содержания (например, небольшой диапазон измерений) или получена информация

о линейной зависимости погрешности от измеряемого содержания, то допускают использование одного или двух ОО соответственно.

2 Если для оценки показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа использованы рабочие пробы, то определение числа ОО для оценки показателя правильности результатов анализа проводят после установления значений показателя внутрилабораторной прецизионности для всего диапазона анализа рабочих проб.

В.3.2 Порядок проведения эксперимента и форма представления результатов

В.3.2.1 В соответствии с требованиями НД на методику анализа получают L результатов анализа аттестованной характеристики в пробах ОО, используемых при проведении эксперимента. Число результатов анализа устанавливают достаточным для обеспечения достоверной оценки характеристики систематической погрешности лаборатории* (может быть определено по [таблице Ж.3**](#))

* Оценку систематической погрешности лаборатории признают достоверной, если ее неопределенность не превышает 0,33.

** При оценке характеристики случайной погрешности результатов анализа с использованием рабочих проб число результатов анализа может быть определено по [таблице Ж.2](#).

При анализе каждого ОО соблюдают условия внутрилабораторной прецизионности, реализуемые в лаборатории (разные операторы, разное время, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т.д.). При этом число результатов единичного анализа - N , полученных в условиях повторяемости (параллельных определений) для получения результата анализа, соответствует установленному в методике для анализируемых проб - n .

Примечание - Если методикой анализа не предусмотрено проведение параллельных определений, то для целей эксперимента в условиях повторяемости получают два результата единичного анализа ($N = 2$).

В.3.2.2 Экспериментальные данные заносят в таблицу по форме таблицы В.1

Примечание - Если методикой анализа предусмотрено внесение соответствующей поправки в результаты анализа, то в таблице В.1 представляют исправленные результаты.

Таблица В.1

**Результаты единичного анализа содержания компонента в образцах для
оценивания**

Номер ОО $(m = \overline{1, M})$	Содержание определяемого компонента в ОО (аттестованное значение ОО), C_m	Погрешность аттестованного значения ОО, D_{0m}	Номер серии результатов единичного анализа $(l = \overline{1, L})$	Результаты единичного анализа, полученные в условиях повторяемости (Номер результата единичного анализа i , $(i = \overline{1, N})$				
				1	$\dots$	i	$\dots$	N
1	C_1	D_{01}	1	X_{111}	$\dots$	X_{1li}	$\dots$	X_{1lN}
			.	.	$\dots$		$\dots$	
			.	.	$\dots$		$\dots$	
			.	.	$\dots$		$\dots$	
			L	X_{1L1}	$\dots$	X_{1Li}	$\dots$	X_{1LN}

m	C_m	D_{0m}	l	X_{mll}	...	X_{mli}	...	X_{mIN}
			.	.	...		...	.
			.	.	...		...	.
			l	X_{mll}	...	X_{mli}	...	X_{mIN}
			.	.	...		...	.
			.	.	...	.	...	.
			L	X_{mLl}	...	X_{mLi}	...	X_{mLN}
M	C_M	D_{0M}	l	X_{Mll}	...	X_{Mli}	...	X_{MIN}
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			L	X_{MLl}	...	X_{MLi}	...	X_{MLN}

В.3.2.3 Оценка показателя повторяемости результатов анализа

В.3.2.3.1 Рассчитывают среднее арифметическое

$\bar{X}_{ml}$ и выборочную дисперсию

S_{ml}^2 результатов единичного анализа содержаний компонента в m -ом ОО, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений):

$$\bar{X}_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^n X_{mli}}{N}, \quad S_{ml}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{mli} - \bar{X}_{ml})^2}{N-1}$$

$$m = 1, \dots, M; l = 1, \dots, L.$$

В.3.2.3.2 На основе полученных значений выборочных дисперсий $S_{ml}^2, \dots$,

S_{ml}^2 , в m -ном ОО проверяют гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена.

Величину $G_{m(max)}$ рассчитывают по формуле

$$G_{m(max)} = \frac{(S_{ml}^2)_{max}}{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}$$

и сравнивают ее с $G_{табл}$ для числа степеней свободы $\nu = N - 1$, соответствующего максимальной дисперсии, $f = L$, соответствующего числу суммируемых дисперсий, и принятой доверительной вероятности $P = 0,95$ (значения $G_{табл}$ приведены в [таблице Г.1](#)).

Если $G_m(max) > G_{табл}$, то соответствующее $(S_{mi}^2)_{max}$ из дальнейших расчетов исключают и процедуру повторяют для следующего по величине S_{mi}^2 и т.д. до тех пор, пока $G_m(max)$ не станет меньше либо равно $G_{табл}$.

В.3.2.3.3 Неисключенные из расчетов S_{mi}^2 считают однородными и по ним оценивают СКО, характеризующие повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений), полученных для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -ом ОО. Эти СКО рассчитывают по формуле

$$S_{r_{k,m}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L S_{mi}^2}{L}},$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений.

В.3.2.3.4 Показатель повторяемости результатов анализа в виде среднего квадратического отклонения

$\sigma_{r_{k,m}}$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m -м ОО, устанавливают, принимая равным $S_{r_{k,m}}$

$$\sigma_{r_{k,m}} \approx S_{r_{k,m}}$$

В.3.2.3.5 Установленные значения $\sigma_{r_{k,m}}$ сравнивают со значениями характеристики повторяемости методики анализа $Sr_{r,m}$.

В случае, если $\sigma_{r_{k,m}} > \sigma_{r_{ж}}$, делают вывод о недостаточном внедрении в лаборатории

конкретной методики анализа, и определяют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа.

В случае, если $\sigma_{r,m} \leq \sigma_{r,m}$ показатель повторяемости результатов анализа принимают равным $s_{r,m}$.

В.3.2.4 Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

В.3.2.4.1 Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов анализа

$\bar{\bar{X}}_m$ и СКО средних арифметических по серии

$\bar{X}_{mi}$ относительно общего среднего

$\bar{\bar{X}}_m$

$$\bar{\bar{X}}_m = \frac{\sum_{i=1}^L \bar{X}_{mi}}{L}, \quad S_{R,m} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (\bar{X}_{mi} - \bar{\bar{X}}_m)^2}{L-1}}, \quad m = 1, \dots, M.$$

В.3.2.4.2 Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде СКО $\sigma_{R,m}$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m -ом ОО, устанавливают, принимая равным $S_{R,m}$

$$\sigma_{R_{k,m}} \approx S_{R_{k,m}}$$

Примечание - Если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений для получения результата анализа, то показатель внутрилабораторной прецизионности рассчитывают по формуле

$$\sigma_{R_{k,m}} \approx \sqrt{S_{R_{k,m}}^2 + \frac{S_{Y_{k,m}}^2}{2}}$$

В.3.2.5 Оценка показателя правильности результатов анализа

В.3.2.5.1 Рассчитывают оценку математического ожидания систематической погрешности лаборатории как разность между средним арифметическим значением результатов анализа

$\bar{\bar{X}}_{\text{ж}}$ и аттестованным значением m -го ОО C_m

$$\theta_{\text{д,ж}} = \bar{\bar{X}}_{\text{ж}} - C_{\text{ж}}, m = 1, \dots, M.$$

В.3.2.5.2 Рассчитывают значение t_m :

$$t_{\text{ж}} = \frac{|\theta_{\text{д,ж}}|}{\sqrt{\frac{S_{R_{k,m}}^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{ож}}^2}{3}}}$$

где Dom - погрешность аттестованного значения m -го ОО.

Полученное значение t_m сравнивают с $t_{табл}(f)$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ для доверительной вероятности $P = 0,95$. Значения $t_{табл}(f)$ приведены в [таблице Г.2](#).

В.3.2.5.3 Если $t_m \leq t_{табл}(f)$, то оценка математического ожидания систематической погрешности лаборатории незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимают равной нулю ($q_L, m = 0$).

В.3.2.5.4 Если $t_m > t_{табл}(f)$, то оценка систематической погрешности значима на фоне случайного разброса.

В этом случае может быть принято решение (с учетом примечаний к [В.3.2.6](#)) о введении в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики в лаборатории, поправки на величину q_L , т.е. значение q_L , соответствующее содержанию C - $q_L(C)$, вычитают из любого результата анализа, полученного согласно методики в этой лаборатории.

В.3.2.5.5 При незначимости q_L или при принятом решении о введении в результаты анализа поправки, показатель правильности результатов анализа [верхнюю

$\Delta_{q_L, P, m}$ и нижнюю

$\Delta_{q_L, m, P}$ границы, в которых неисключенная систематическая погрешность лаборатории (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m -ом ОО) находится с принятой вероятностью $P = 0,95$] рассчитывают по формуле

$$\Delta_{q_L, P, m} = |\Delta_{q_L, m, P}| = \Delta_{q_L, P, m} = 2 \sqrt{\frac{S_{R, P, m}^2}{L} + \frac{\Delta_{ож}^2}{3}} = 2\sigma_{q_L, P, m}$$

В.3.2.6 Оценка показателя точности результатов анализа

Верхнюю $D_{л,в,t}$ и нижнюю $D_{л,н,t}$, границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в t -ом ОО) находится с принятой вероятностью $P = 0,95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{\kappa, в, t} = \left| \Delta_{\kappa, н, t} \right| = \Delta_{\kappa, t} = 2 \sqrt{\sigma_{\kappa, в, t}^2 + \sigma_{\kappa, н, t}^2} = 2 \sigma_{\kappa}(\Delta_{\kappa}).$$

Примечания:

1 Здесь и далее по тексту: при выполнении условия

$$\frac{\Delta_{\kappa, в, t}}{\Delta_{\kappa, н, t}} < 0,8$$

показатель точности результатов анализа может быть рассчитан по формуле

$$\Delta_{\kappa, в, t} = \pm 2 \sigma_{\kappa, в, t}$$

2 В случае, если учет $q_{л}(C)$ при расчете характеристики систематической погрешности лаборатории

$\left(\Delta_{\kappa, в, t} = \theta_{\kappa, в, t} \pm 2 \sigma_{\kappa, в, t} \right)$ не приводит к превышению характеристики погрешности результатов анализа над показателем точности методики анализа, поправку на величину $q_{л}(C)$ в результат анализа можно не вносить.

В этом случае (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m -ом ОО) показатель точности результатов анализа рассчитывают по формуле

$$D_{л, в, (н), m} = q_{л, m} \pm 2s_m(D_{л})$$

3 В случае, если учет $q_{л}(C)$ при расчете характеристики систематической погрешности лаборатории приводит к превышению характеристики погрешности результатов анализа над показателем точности методики анализа, может быть принято решение о внесении в результаты анализа, получаемые при реализации методики, поправки на величину $q_{л}(C)$.

После этого в соответствии с пп. [В.3.2.5.5](#), [В.3.2.6](#) проводят оценку показателей правильности и точности результатов анализа, исправленных на величину $q_{л}(C)$.

В.3.2.7 Установленные значения $D_{л, в, (н), m}$ сравнивают с приписанной характеристикой погрешности $D_{в, (н), m}$. В случае, если $D_{л, в, m} > D_{в, m}$ или $D_{л, н, m} < D_{н, m}$, делают вывод о недостаточном внедрении в лаборатории конкретной методики анализа, и определяют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа.

В.3.2.8 Установление характеристики погрешности результатов анализа во всем диапазоне анализа рабочих проб

В.3.2.8.1 Устанавливают функциональную зависимость показателя точности результатов анализа при реализации методики анализа от содержаний определяемого компонента по значениям $D_{л, m}$, C_m ($m = 1, \dots, M$), проверяя при этом с использованием статистических критериев (например, t^* -критерия) адекватность устанавливаемой зависимости экспериментальным данным $(D_{л, m}, C_m)^1$.

¹Если показатель точности результатов анализа определен в виде несимметричного относительно нуля интервала, зависимость показателя точности от содержаний определяемого компонента устанавливают аналогично для каждой границы интервала.

Так, если определена линейная зависимость погрешности от содержаний определяемого компонента, то для расчета показателя точности результатов анализа в любой точке диапазона, предусмотренного методикой анализа, используют выражение

$$D_{л, в}(C) = |D_{л, н}(C)| = D_{л}(C) = a_1 + a_2 C,$$

где параметры a_1 и a_2 могут быть найдены методом наименьших квадратов.

В.3.2.8.2 Диапазон действия методики анализа (для практического удобства использования значений показателей качества результатов анализа) может быть разбит на поддиапазоны, в пределах которых изменением значений показателей качества результатов анализа от содержаний определяемого компонента можно пренебречь. Разбивку на поддиапазоны осуществляют на основе показателя внутрилабораторной прецизионности

$\sigma_{\text{вн}}$. Для этого:

- определяют во всем диапазоне анализа вид зависимости

$\sigma_{\text{вн}}$ от C_m аналогично [В.3.2.8.1](#);

- устанавливают границы поддиапазонов, для которых значения

$\sigma_{\text{вн}}$, соответствующие верхней и нижней границам поддиапазона, можно признать однородными, т.е. отношение максимальной дисперсии к минимальной не превосходит двух;

- на основе установленного вида зависимости $D_L(C)$ определяют значения D_L , соответствующие серединам поддиапазонов, на которые был разбит весь диапазон анализа (по значениям

$\sigma_{\text{вн}}$). Найденные значения D_L принимают постоянными в пределах установленных поддиапазонов.

В.3.2.8.3 Если оценка характеристики случайной погрешности результатов анализа проведена с использованием рабочих проб, то необходимое число образцов для оценивания характеристики систематической погрешности лаборатории устанавливают с учетом числа поддиапазонов, на которые разбивают диапазон действия методики анализа (по значениям

σ_{λ_r} .

В.3.2.8.4 При отсутствии выявляемой зависимости

σ_{λ_r} от C_m устанавливают одно значение показателя внутрилабораторной прецизионности для всего диапазона. В этом случае для оценки показателя правильности допускают использование одного образца для оценивания.

В.4 Метод оценки показателей качества результатов анализа с применением метода добавок

В.4.1 Применение метода добавок позволяет провести оценивание мультипликативной (пропорционально изменяющейся) части систематической погрешности лаборатории.

Примечание - Использование способа допустимо, если на стадии предварительных исследований или по априорным данным установлено, что аддитивная (постоянная) часть систематической погрешности не вносит статистически значимого вклада в погрешность результата анализа.

В.4.2 Оценка показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

В.4.2.1 Оценку показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа проводят с использованием рабочих проб*. Общие требования к организации эксперимента и методы оценки аналогичны рассмотренным в [В.3.1-В.3.2](#) и [приложении Б](#).

* При этом используемые пробы должны быть однородны и стабильны во все время проведения эксперимента.

В.4.2.2 На основе установленной зависимости

$\sigma_{\text{г}}$ от содержания определяемого компонента с учетом [В.3.2.8.2](#) диапазон измерений разбивают на поддиапазоны, в пределах которых можно принять постоянство

$\sigma_{\text{г}}$

В.4.3 Оценка показателя правильности результатов анализа

В.4.3.1 Для оценки показателя правильности результатов анализа используют рабочие пробы вещества (материала) и рабочие пробы вещества (материала) с известной добавкой*. Специально приготавливаемые пробы с известной добавкой однородны, соответствуют составу проб веществ (материалов). Погрешность их приготовления не вносит дополнительную систематически значимую погрешность в характеристику систематической погрешности лаборатории. Содержание определяемого компонента в пробе с добавкой не превышает верхней границы поддиапазона, в котором наблюдается (принято) постоянство характеристики внутрилабораторной прецизионности результатов анализа. При этом величина добавки удовлетворяет условию

$$C_d > \sigma_{\text{г}}$$

* В качестве добавки используют СО или АС.

В.4.3.2 Для получения необходимого для расчета массива экспериментальных данных для каждого "m" поддиапазона с принятым постоянным значением

$\sigma_{\text{г}}$ получают в соответствии с методикой серию L результатов анализа

$\bar{X}_{i \text{ и}}$

$\bar{X}'_i$ определяемого компонента в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно. Анализ пробы и пробы с добавкой проводят в одинаковых условиях. Выбор числа результатов анализа осуществляют в соответствии с таблицей Е.3 в зависимости от соотношения

$$\gamma = \sigma_R / \sigma_Y.$$

Экспериментальные данные представляют в виде таблицы В.2.

Примечание - Если методикой предусмотрено выполнение параллельных определений для получения результата анализа, то

$\bar{X}_{i \text{ и}}$

$\bar{X}'_i$ представляют собой результаты анализа, средние из результатов параллельных определений.

Таблица В.2

Результаты анализа проб и проб с добавкой при использовании метода добавок

Номер результата анализа <i>l</i>	Результаты анализа рабочей пробы,	Результаты анализа пробы с добавкой,	Значение экспериментально найденной величины добавки,

	$\bar{X}_i$	$\bar{X}'_i$	$\bar{X}'_{\partial i} = \bar{X}'_i - \bar{X}_i$
1	$\bar{X}_1$	$\bar{X}'_1$	$\bar{X}'_{\partial 1} = \bar{X}'_1 - \bar{X}_1$
.	.	.	.
.	.	.	.
l	$\bar{X}_l$	$\bar{X}'_l$	$\bar{X}'_{\partial l} = \bar{X}'_l - \bar{X}_l$
.	.	.	.
.	.	.	.
L	$\bar{X}_L$	$\bar{X}'_L$	$\bar{X}'_{\partial L} = \bar{X}'_L - \bar{X}_L$

В.4.3.3 Рассчитывают следующие величины:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^L \bar{X}_i}{L} \quad \text{- среднее значение результатов анализа рабочей пробы;}$$

$$\bar{\bar{X}}' = \frac{\sum_{i=1}^L \bar{X}'_i}{L} \quad \text{- среднее значение результатов анализа пробы с добавкой;}$$

$$\bar{\bar{X}}_d = \frac{\sum_{i=1}^L (\bar{X}'_i - \bar{X}_i)}{L} \quad \text{- среднее значение экспериментально найденной величины добавки;}$$

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (\bar{X}_i - \bar{X})^2}{L-1}} \quad \text{- СКО, характеризующие случайный разброс результатов анализа рабочей пробы и пробы с добавкой соответственно;}$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (\bar{X}'_i - \bar{\bar{X}}')^2}{L-1}} \quad \text{- СКО, характеризующие случайный разброс результатов анализа рабочей пробы и пробы с добавкой соответственно;}$$

$\theta_x = \bar{X}_d - C_d$ - оценка систематической погрешности лаборатории, где C_d - аттестованное значение величины добавки к пробе;

$$t = \frac{|\theta_x|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}} - \text{рассчитанное значение } t\text{-критерия,}$$

где D_0 - погрешность аттестованного значения добавки к пробе.

В.4.3.4 Расчетное значение t сравнивают с $t_{табл}(f)$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ (значения $t_{табл}(f)$ приведены в [таблице Г.2](#)).

В.4.3.5 Если $t \leq t_{табл}(f)$, то q_L принимают равным нулю, и систематическую погрешность лаборатории рассчитывают по формуле

$$\Delta_{\epsilon_{кр}} = |\Delta_{\epsilon_{кр}}| = \Delta_{\epsilon_{кр}} = 2 \sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 2\sigma_{\epsilon_{кр}}.$$

В.4.3.6 Если $t > t_{табл}(f)$, то q_L значимо на фоне случайного разброса и подлежит учету.

В этом случае может быть принято решение (с учетом примечаний к [В.3.2.6](#)) о введении в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики, поправки на величину q_L , т.е. значение q_L , соответствующее содержанию C - $q_L(C)$, вычитают из любого результата анализа, полученного согласно методики. Для исправленного результата:

$$\Delta_{\epsilon_{кр}} = |\Delta_{\epsilon_{кр}}| = \Delta_{\epsilon_{кр}} = 2\sigma_{\epsilon_{кр}}.$$

В.4.4 Оценка показателя точности результатов анализа

В.4.4.1 Верхнюю ($D_{л,в}$) и нижнюю ($D_{л,н}$) границы, в пределах которых погрешность результата анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{л,в} = |\Delta_{л,н}| = \Delta_{л} = 2\sqrt{\sigma_{\bar{x}}^2 + \sigma_{\epsilon}^2} = 2\sigma(\Delta_{л})$$

Примечание - В случае, если учет $q_{л}(C)$ при расчете систематической погрешности лаборатории

$(\Delta_{\epsilon_{\epsilon, \text{н}(\text{н})}} = \theta_{л} \pm 2\sigma_{\epsilon_{\epsilon}})$ не приводит к превышению характеристики погрешности результатов анализа над показателем точности методики анализа, поправку в результат на величину $q_{л}(C)$ можно не вносить.

В этом случае показатель точности результата анализа рассчитывают по формуле

$$\Delta_{л,в(\text{н})} = \theta_{л} \pm 2\sigma(\Delta_{л})$$

противном случае осуществляют комплекс действий, аналогичный описанным в примечании 3 к [В.3.2.6](#).

В.4.4.2 Проводят сравнение $D_{л,в(н)}$ с $D_{в,н}$ аналогично [В.3.2.7](#).

В.4.4.3 При необходимости по найденным для каждого из поддиапазонов измерений значениям $D_{л}$ устанавливают функциональную зависимость $D_{л}$ от содержания определяемого компонента для всего диапазона измерений с учетом [В.3.2.8](#).

Приложение Г

Статистические таблицы

Таблица Г.1

Критерий Кохрена. Критические значения для 95 % доверительной вероятности

f	$\nu = N - 1$				
	1	2	3	4	5
2	0,999	0,975	0,939	0,906	0,877
3	0,967	0,871	0,798	0,746	0,707
4	0,906	0,768	0,684	0,629	0,590
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,506
6	0,781	0,616	0,532	0,480	0,445
7	0,727	0,561	0,480	0,431	0,397
8	0,680	0,516	0,438	0,391	0,360
9	0,638	0,478	0,403	0,358	0,329
10	0,602	0,445	0,373	0,331	0,303

11	0,570	0,417	0,348	0,308	0,281
12	0,541	0,392	0,326	0,288	0,262
13	0,515	0,371	0,307	0,271	0,243
14	0,492	0,352	0,291	0,255	0,232
15	0,471	0,335	0,276	0,242	0,220
16	0,452	0,319	0,262	0,230	0,208
17	0,434	0,305	0,250	0,219	0,198
18	0,418	0,293	0,240	0,209	0,189
19	0,403	0,281	0,230	0,200	0,181
20	0,389	0,270	0,220	0,192	0,174
21	0,377	0,261	0,212	0,185	0,167
22	0,365	0,252	0,204	0,178	0,160
23	0,354	0,243	0,197	0,172	0,155
24	0,343	0,235	0,191	0,166	0,149
25	0,334	0,228	0,185	0,160	0,144

26	0,325	0,221	0,179	0,155	0,140
27	0,316	0,215	0,173	0,150	0,135
28	0,308	0,209	0,168	0,146	0,131
29	0,300	0,203	0,164	0,142	0,127
30	0,293	0,198	0,159	0,138	0,124
31	0,286	0,193	0,155	0,134	0,120
32	0,280	0,188	0,151	0,131	0,117
33	0,273	0,184	0,147	0,127	0,114
34	0,267	0,179	0,144	0,124	0,111
35	0,262	0,175	0,140	0,121	0,108
36	0,256	0,172	0,137	0,118	0,106
37	0,251	0,168	0,134	0,116	0,103
38	0,246	0,164	0,131	0,113	0,101
39	0,242	0,161	0,129	0,111	0,099
40	0,237	0,158	0,126	0,108	0,097

Таблица Г.2

**Процентные точки распределения Стьюдента для доверительной вероятности
 $P = 0,95$ (двусторонний критерий)**

f	$t_{табл}(f)$	f	$t_{табл}(f)$	f	$t_{табл}(f)$	f	$t_{табл}(f)$
1	12,71	10	2,23	19	2,09	28	2,05
2	4,30	11	2,20	20	2,09	29	2,04
3	3,18	12	2,18	21	2,08	30	2,04
4	2,78	13	2,16	22	2,07	40	2,02
5	2,57	14	2,15	23	2,07	60	2,00
6	2,45	15	2,14	24	2,06	120	1,98
7	2,37	16	2,12	25	2,06		
8	2,31	17	2,11	26	2,06		
9	2,26	18	2,10	27	2,05		

Приложение Д

Расчет результатов контрольных процедур и нормативов контроля при

оперативном контроле процедуры анализа (в случае, когда показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала*)

* Если показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала $[D_{л,н}; D_{л,е}]$, то

$$\theta_{\text{л}} = \frac{\Delta_{\text{л,н}} + \Delta_{\text{л,е}}}{2},$$

$$\sigma(\Delta_{\text{л}}) = \frac{\Delta_{\text{л,е}} - \Delta_{\text{л,н}}}{4}, D_{\text{л,н}} = q_{\text{л}} - 2s(D_{\text{л}}), D_{\text{л,е}} = q_{\text{л}} + 2s(D_{\text{л}})$$

Наименование рассчитываемой величины	Формулы расчета результатов контрольных процедур и нормативов контроля	Примечания
1	2	3
Контроль погрешности с применением ОК		

Результат контрольной процедуры	$K_k = \bar{X} - C$	$\bar{X}$ - результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК;
Норматив контроля	$K_{\varepsilon} = \theta_{\Delta_1} + 2\sigma_k$ $K_{\eta} = \theta_{\Delta_1} - 2\sigma_k,$ где $\theta_{\Delta_1} = \theta_{\Delta} \cdot \sigma_k = \sigma(\Delta_{\Delta})$	C - аттестованное значение ОК; $[D_{\Delta, \eta}; D_{\Delta, \varepsilon}] = [q_{\Delta} - 2s(D_{\Delta}), q_{\Delta} + 2s(D_{\Delta})]$ характеристика погрешности (в виде границ интервала для $P = 0,95$) результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК
Контроль погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы		
Результат контрольной процедуры	$K_k = \bar{X}'' + (\eta - 1)\bar{X}' - \bar{X} - C_{\delta}$	$\bar{X}$ - результат контрольного измерения рабочей пробы;
Норматив контроля		

$$K_{\theta} = \theta_{\lambda_1} + 2\sigma_k$$

$\bar{X}'$ - результат контрольного измерения разбавленной пробы;

$$K_{\theta} = \theta_{\lambda_1} - 2\sigma_k,$$

где

$\bar{X}''$ - результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой;

h - коэффициент разбавления;

C_d - величина добавки;

$$\theta_{\lambda_1} = \theta_{\lambda, \gamma} + (\eta - 1) \cdot \theta_{\lambda, \gamma} - \theta_{\lambda, \gamma}$$

$$[\Delta_{\lambda, \gamma}, \Delta_{\lambda, \gamma}] = [\theta_{\lambda, \gamma} - 2\sigma(\Delta_{\lambda, \gamma}), \theta_{\lambda, \gamma} + 2\sigma(\Delta_{\lambda, \gamma})]$$

$$\sigma_k = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{\lambda, \gamma}) + (\eta - 1)^2 \sigma^2(\Delta_{\lambda, \gamma}) + \sigma^2(\Delta_{\lambda, \gamma})}$$

$$[\Delta_{\lambda, \gamma}, \Delta_{\lambda, \gamma}] = [\theta_{\lambda, \gamma} - 2\sigma(\Delta_{\lambda, \gamma}), \theta_{\lambda, \gamma} + 2\sigma(\Delta_{\lambda, \gamma})]$$

$$[\Delta_{\lambda, \gamma}, \Delta_{\lambda, \gamma}] = [\theta_{\lambda, \gamma} - 2\sigma(\Delta_{\lambda, \gamma}), \theta_{\lambda, \gamma} + 2\sigma(\Delta_{\lambda, \gamma})]$$

- характеристика погрешности (в виде границ интервала для $P = 0,95$) результатов анализа, соответствующую содержанию компонента

		разбавленной пробе с добавкой разбавленной пробе, рабочей пробы соответственно
Контроль погрешности с применением метода добавок		
Результат контрольной процедуры	$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_d$	$\bar{X}$ - результат контрольного измерения пробы без добавки;
Норматив контроля	$K_{\theta} = \theta_{\Delta_1} + 2\sigma_k$ $K_{\theta} = \theta_{\Delta_1} - 2\sigma_k,$ где $\theta_{\Delta_1} = \theta_{\Delta_{\text{д.г}}} - \theta_{\Delta_{\text{д.т}}}$ $\sigma_k = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{\text{д.г}}) + \sigma^2(\Delta_{\text{д.т}})}$	$\bar{X}'$ - результат контрольного измерения пробы с добавкой; C_d - величина добавки; $[\Delta_{\text{д.г}}, \Delta_{\text{д.т}}] = [\theta_{\Delta_{\text{д.г}}} - 2\sigma(\Delta_{\text{д.г}}), \theta_{\Delta_{\text{д.г}}} + 2\sigma(\Delta_{\text{д.г}})]$ $[\Delta_{\text{д.г}}, \Delta_{\text{д.т}}] = [\theta_{\Delta_{\text{д.г}}} - 2\sigma(\Delta_{\text{д.г}}), \theta_{\Delta_{\text{д.г}}} + 2\sigma(\Delta_{\text{д.г}})]$ - характеристика погрешности (в виде границ интервала для $P = 0,95$) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе с

		добавкой, рабочей пробе соответственно
Контроль погрешности с применением метода разбавления пробы		
Результат контрольной процедуры	$K_k = \eta \bar{X}' - \bar{X}$	$\bar{X}$ - результат контрольного измерения рабочей пробы;
Норматив контроля	$K_{\varepsilon} = \theta_{\Delta_1} + 2\sigma_k$ $K_{\eta} = \theta_{\Delta_1} - 2\sigma_k,$ где $\theta_{\Delta_{\eta}} = \theta_{\Delta_{\eta}} + (\eta - 1)\theta_{\Delta_{\eta}} - \theta_{\Delta_{\eta}}$ $\sigma_k = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{\Delta_{\eta}}) + (\eta - 1)^2 \sigma^2(\Delta_{\Delta_{\eta}}) + \sigma^2(\Delta_{\Delta_{\eta}})}$	$\bar{X}'$ - результат контрольного измерения разбавленной пробы; T - коэффициент разбавления; $[\Delta_{\Delta_{\eta}}, \Delta_{\Delta_{\eta}}] = [\theta_{\Delta_{\eta}} - 2\sigma(\Delta_{\Delta_{\eta}}), \theta_{\Delta_{\eta}} + 2\sigma(\Delta_{\Delta_{\eta}})]$ $[\Delta_{\Delta_{\eta}}, \Delta_{\Delta_{\eta}}] = [\theta_{\Delta_{\eta}} - 2\sigma(\Delta_{\Delta_{\eta}}), \theta_{\Delta_{\eta}} + 2\sigma(\Delta_{\Delta_{\eta}})]$ - характеристика погрешности (в виде границ интервала для $P = 0,95$) результатов анализа, соответствующую содержанию компонента в разбавленной пробе, рабочей пробе соответственно

Контроль погрешности с применением другой (контрольной) методики анализа		
Результат контрольной процедуры	$K_k = \bar{X} - \bar{X}_k$	$\bar{X}$ - результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике анализа;
Норматив контроля	$K_{\varepsilon} = \theta_{\Delta_1} + 2\sigma_k$ $K_{\varepsilon} = \theta_{\Delta_1} - 2\sigma_k,$ где $\theta_{\Delta_2} = \theta_{\Delta_1},$ $\sigma_x = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{\Delta, \varepsilon}) + \frac{\Delta_{\Delta, \varepsilon}^2}{4}}$	$\bar{X}_k$ - результат контрольного измерения пробы по контрольной методике анализа; $\pm$ $\Delta_{\Delta, \varepsilon}$ - характеристика погрешности результатов анализа при реализации контрольной методики анализа в лаборатории, соответствующая содержанию компонента в пробе; $[\Delta_{\Delta, \varepsilon}, \Delta_{\Delta, \varepsilon}] = [\theta_{\Delta, \varepsilon} - 2\sigma(\Delta_{\Delta, \varepsilon}), \theta_{\Delta, \varepsilon} + 2\sigma(\Delta_{\Delta, \varepsilon})]$ - характеристика погрешности (в виде границ интервала для $P = 0,95$)

		результатов анализа при реализации контролируемой методики анализа лаборатории, соответствующая содержанию компонента в пробе
* При расчете нормативов контроля используют значения математического ожидания (оценки) систематической погрешности лаборатории, соответствующее реализуемой контрольной процедуре θ и СКО погрешности результатов анализа, соответствующее реализуемой контрольной процедуре S_K		

Приложение Е

Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа

Таблица Е.1

Форма регистрации результатов контроля повторяемости при получении результатов контрольных измерений

Дата	Исполнитель	Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результаты параллельных определений			$r_n = X_{max} - X_{min}$	Предел повторяемости r_n
					X_l	...	X_n		

Таблица Е.2

Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с применением ОК)

Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Аттестованное значение ОК, C	Результат анализа, X	$K_K = \frac{X}{C}$	Норматив контроля, K	Законность

Таблица Е.3

Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода разбавления в сочетании с методом добавок)

Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат анализа рабочей пробы, X	Коэффициент разбавления, h	Результат анализа разбавленной пробы, X'	Вероятность

Таблица Е.4

Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода добавок)

Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат анализа рабочей пробы, X	Величина добавки, C_0	Результат анализа пробы с добавкой, X'	$K_K = \frac{X'}{X - C_0}$	Норматив контроля, K

Таблица Е.5

Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода разбавления)

Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат анализа рабочей пробы, X	Коэффициент разбавления, h	Результат анализа разбавленной пробы, X'	$K_K = \frac{X}{X'}$	Норматив контроля, K

Таблица Е.6

Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием контрольной методики)

Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	НД на методику анализа	Определяемый компонент	Результаты контрольных измерений		$K_K =$ $\bar{X}_K$	Норматив контроля, K	Закл.
				$\bar{X}$	$\bar{X}_x$	$\bar{X}_x$		
		1. Контрольная методика						
		2. Контролируемая методика						

Приложение Ж

Значения неопределенности оценки характеристик контролируемых показателей качества результатов анализа

Таблица Ж.1

Значения неопределенности оценок стандартных отклонений повторяемости

Число результатов контрольных процедур, не менее	<i>n</i>			
	2	3	4	5
5		0,44	0,36	0,31
10	0,44	0,31	0,25	0,22
15	0,36	0,25	0,21	0,18
20	0,31	0,22	0,18	0,15
25	0,28	0,20	0,16	0,14
30	0,25	0,18	0,15	0,13
35	0,23	0,17	0,14	0,12
40	0,22	0,15	0,13	0,11
<i>n</i> - число контрольных определений				

Таблица Ж.2

**Значения неопределенности оценок стандартных отклонений
внутрилабораторной прецизионности**

Число результатов контрольных процедур (результатов	g	1					1,2					1,4					1,6		
	<i>n</i>	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3

анализа), не менее																		
5	-	0,46	0,37	0,32	0,28	-	0,50	0,42	0,38	0,35	-	-	0,48	0,45	0,43	-	-	-
10	0,46	0,32	0,26	0,22	0,20	0,46	0,34	0,29	0,26	0,24	0,46	0,36	0,32	0,30	0,29	0,46	0,38	0,35
15	0,37	0,26	0,21	0,18	0,16	0,37	0,27	0,23	0,21	0,19	0,37	0,29	0,26	0,24	0,23	0,37	0,31	0,28
20	0,32	0,22	0,18	0,16	0,14	0,32	0,23	0,20	0,18	0,17	0,32	0,25	0,22	0,21	0,20	0,32	0,26	0,23
25	0,28	0,20	0,16	0,14	0,12	0,28	0,21	0,18	0,16	0,15	0,28	0,22	0,22	0,19	0,18	0,28	0,23	0,20
30	0,26	0,18	0,15	0,13	0,11	0,26	0,19	0,16	0,14	0,13	0,26	0,20	0,18	0,17	0,16	0,26	0,21	0,18
35	0,24	0,17	0,14	0,12	0,11	0,24	0,18	0,15	0,13	0,12	0,24	0,19	0,17	0,16	0,15	0,24	0,20	0,17
40	0,22	0,16	0,13	0,11	0,10	0,22	0,16	0,14	0,13	0,12	0,22	0,17	0,16	0,15	0,14	0,22	0,18	0,15

Число результатов контрольных процедур (результатов анализа), не менее	g	1,6		1,8					2,0					2Д				
	n	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
5		0,50	0,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10		0,33	0,32	0,46	0,40	0,37	0,36	0,35	0,46	0,41	0,39	0,38	0,37	0,46	0,42	0,40	0,39	0,39
15		0,27	0,26	0,37	0,32	0,30	0,29	0,28	0,37	0,33	0,31	0,30	0,30	0,37	0,33	0,32	0,31	0,31
20		0,23	0,22	0,32	0,27	0,26	0,25	0,24	0,32	0,28	0,27	0,26	0,26	0,32	0,29	0,28	0,27	0,27
25		0,21	0,20	0,28	0,24	0,23	0,22	0,22	0,28	0,25	0,24	0,23	0,23	0,28	0,26	0,25	0,24	0,24
30		0,19	0,18	0,26	0,22	0,21	0,20	0,20	0,26	0,23	0,22	0,21	0,21	0,26	0,23	0,22	0,22	0,22
35		0,17	0,17	0,24	0,20	0,19	0,19	0,18	0,24	0,21	0,20	0,19	0,19	0,24	0,21	0,21	0,20	0,20
40		0,16	0,16	0,22	0,19	0,18	0,17	0,17	0,22	0,20	0,19	0,18	0,18	0,22	0,20	0,19	0,19	0,19

$$\gamma = \frac{\sigma_{RL}}{\sigma_r}$$

где σ_r - показатель повторяемости методики анализа в виде СКО;

$\sigma_{RЛ}$ - показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа в виде СКО (

$$\sigma_{RЛ} = \frac{\sigma_R}{1,2}$$

при отсутствии информации о значении

$\sigma_{RЛ}$);

n - число контрольных определений.

Таблица Ж.3

**Значения неопределенности оценок систематической погрешности
лаборатории**

Число результатов контрольных процедур (результатов анализа), не менее	g	1					1,2					1,4					1,6		
	n	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3

5		-	-	-	0,44	0,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10		-	0,44	0,36	0,31	0,28	-	0,50	0,45	0,43	0,41	-	-	0,50	0,49	0,48	-	-	-
15		-	0,36	0,29	0,25	0,23	-	0,41	0,37	0,35	0,34	-	0,44	0,41	0,40	0,39	-	0,45	0,4
20		0,44	0,31	0,25	0,22	0,20	0,44	0,35	0,32	0,30	0,29	0,44	0,38	0,36	0,34	0,34	0,44	0,39	0,3
25		0,39	0,28	0,23	0,20	0,18	0,39	0,32	0,29	0,27	0,26	0,39	0,34	0,32	0,31	0,30	0,39	0,35	0,3
30		0,36	0,25	0,21	0,18	0,16	0,36	0,29	0,26	0,25	0,24	0,36	0,31	0,29	0,28	0,28	0,36	0,32	0,3
35		0,33	0,23	0,19	0,17	0,15	0,33	0,27	0,24	0,23	0,22	0,33	0,29	0,27	0,26	0,25	0,33	0,30	0,3
40		0,31	0,22	0,18	0,15	0,14	0,31	0,25	0,23	0,21	0,21	0,31	0,27	0,25	0,24	0,24	0,31	0,28	0,3
Число результатов контрольных процедур (результатов анализа), не менее	g	1,6		1,8					2,0					2,2					
	n	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	

5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	0,43	0,42	-	0,47	0,45	0,44	0,44	-	0,47	0,46	0,46	0,45	-	0,48	0,47	0,47	0,46	
20	0,37	0,36	0,44	0,40	0,39	0,38	0,38	0,44	0,41	0,40	0,40	0,39	0,44	0,42	0,41	0,40	0,40	
25	0,33	0,33	0,39	0,36	0,35	0,34	0,34	0,39	0,37	0,36	0,35	0,35	0,39	0,37	0,36	0,36	0,36	
30	0,30	0,30	0,36	0,33	0,32	0,31	0,31	0,36	0,33	0,33	0,32	0,32	0,36	0,34	0,33	0,33	0,33	
35	0,28	0,27	0,33	0,30	0,30	0,29	0,29	0,33	0,31	0,30	0,30	0,30	0,33	0,31	0,31	0,30	0,30	
40	0,26	0,26	0,31	0,28	0,28	0,27	0,27	0,31	0,29	0,28	0,28	0,28	0,31	0,29	0,29	0,28	0,28	

$$\gamma = \frac{\sigma_{RL}}{\sigma_r}$$

где σ_r - показатель повторяемости методики анализа в виде СКО;

σ_{RL} - показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа в виде СКО (

$$\sigma_{R\lambda} = \frac{\sigma_R}{1,2} \text{ - при отсутствии информации о значении}$$

$\sigma_{R\lambda}$;

n - число контрольных определений.

Приложение И

Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля - пределов действия и предупреждения, средней линии - при построении контрольных карт Шухарта* (в случае, когда показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала)**

* При построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний целесообразно проводить масштабирование контрольной карты по вертикальной оси в долях СКО погрешности контрольной процедуры.

** Если показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала $[D_{л,н}; D_{л,в}]$, то

$$\theta_{\pi} = \frac{\Delta_{л,н} + \Delta_{л,в}}{2},$$

$$\sigma(\Delta_{\pi}) = \frac{\Delta_{л,в} - \Delta_{л,н}}{4}, D_{л,н} = q_{л} - 2s(D_{л}), D_{л,в} = q_{л} + 2s(D_{л})$$

Наименование рассчитываемой величины	Расчет величин в единицах измеряемых содержаний	Расчет приведенных величин*	
1	2	3	
Контроль погрешности с применением ОК			

Результат контрольной процедуры	$K_x = \bar{X} - C$	$K_{x,o} = \frac{K_x - K_{\varphi}}{K_{np,e} - K_{\varphi}} = \frac{K_x - \theta_{L_r}}{2\sigma_x}$	$\bar{X}$ - результат аттестации C - а
Средняя линия	$K_{\varphi} = \theta_{L_r}, \text{ где}$ $\theta_{L_r} = \theta_L$	$K_{\varphi,o} = \frac{K_{\varphi} - K_{\varphi}}{K_{np,e} - K_{\varphi}} = 0$	θ_{L_r} - математическая система лабораторной реализации [D _{L,n} ; D _{L,n}] - характеристика граничных результатов аттестации
Пределы предупреждения	$K_{np,e} = \theta_{L_r} + 2\sigma_x$ $K_{np,n} = \theta_{L_r} - 2\sigma_x,$ где $s_K = s(D_L)$	$K_{np,e,o} = \frac{K_{np,e} - K_{\varphi}}{K_{np,e} - K_{\varphi}} = 1$ $K_{np,n,o} = -K_{np,e,o} = -1$	s_K - стандартная ошибка анализа, 1

Пределы действия	$K_{\partial, \varepsilon} = \theta_{\varepsilon} + 3\sigma_{\varepsilon}$ $K_{\partial, \varepsilon} = \theta_{\varepsilon} - 3\sigma_{\varepsilon}$	$K_{\partial, \varepsilon, o} = \frac{K_{\partial, \varepsilon} - K_{\partial}}{K_{\partial, \varepsilon} - K_{\partial}} = 1,5$ $K_{\partial, n, o} = -K_{\partial, \varepsilon, o} = -1,5$
Контроль погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления		

Результат контрольной процедуры	$K_x = \bar{X}'' + (\eta - 1)\bar{X}' - \bar{X} - C_\delta$	$K_{x,\delta} = \frac{K_x - K_{\sigma}}{K_{np,\delta} - K_{\sigma}} = \frac{K_x - \theta_{L_x}}{2\sigma_x}$	$\bar{X}$ - рез
Средняя линия	$K_{\sigma} = \theta_{L_x},$ где $\theta_{L_x} = \theta_{L_x, Y} + (\eta - 1)\theta_{L_x, Y} - \theta_{L_x, Y}$	$K_{\sigma,\delta} = \frac{K_{\sigma} - K_{\sigma}}{K_{np,\delta} - K_{\sigma}} = 0$	$\bar{X}'$ - рез $\bar{X}''$ - рез, разб h -
Пределы предупреждения	$K_{np,\delta} = \theta_{L_x} + 2\sigma_x$ $K_{np,n} = \theta_{L_x} - 2\sigma_x,$ где $\sigma_x = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{L_x, Y}) + (\eta - 1)^2 \sigma^2(\Delta_{L_x, Y}) \sigma^2(\Delta_{L_x, Y})}$	$K_{np,\delta,\delta} = \frac{K_{np,\delta} - K_{\sigma}}{K_{np,\delta} - K_{\sigma}} = 1$ $K_{np,n,\delta} = -K_{np,\delta,\delta} = -1$	θ_{L_x} - мат по соот н

Пределы действия	$K_{\partial \varepsilon} = \theta_{\varepsilon} + 3\sigma_{\varepsilon}$ $K_{\partial \varepsilon} = \theta_{\varepsilon} - 3\sigma_{\varepsilon}$	$K_{\partial \varepsilon, o} = \frac{K_{\partial, \varepsilon} - K_{\partial \varepsilon}}{K_{\partial \varepsilon, \varepsilon} - K_{\partial \varepsilon}} = 1,5$ $K_{\partial, n, o} = -K_{\partial, \varepsilon, o} = -1,5$	$[\Delta_{\partial, \varepsilon, \varepsilon}, \Delta_{\partial, \varepsilon, \varepsilon}]$ $[\Delta_{\partial, \varepsilon, \varepsilon}, \Delta_{\partial, \varepsilon, \varepsilon}]$ $[\Delta_{\partial, \varepsilon, \varepsilon}, \Delta_{\partial, \varepsilon, \varepsilon}]$ - характ гран результ со разб разбав s_K - С анализа,
Контроль погрешности с применением метода добавок			

Результат контрольной процедуры	$K_x = \bar{X}' - \bar{X} - C_d$	$K_{x,o} = \frac{K_x - K_{cp}}{K_{np,e} - K_{cp}} = \frac{K_x - \theta_{L_x}}{2\sigma_x}$	$\bar{X}$ - рез
Средняя линия	$K_{cp} = \theta_{L_x},$ где $\theta_{L_x} = \theta_{L_{xy}} - \theta_{L_{yx}}$	$K_{cp,o} = \frac{K_{cp} - K_{cp}}{K_{np,e} - K_{cp}} = 0$	$\bar{X}'$ - рез θ_{L_x} - мат сис лаб реализу
Пределы предупреждения	$K_{np,e} = \theta_{L_x} + 2\sigma_x$ $K_{np,n} = \theta_{L_x} - 2\sigma_x$	$K_{np,e,o} = \frac{K_{np,e} - K_{cp}}{K_{np,e} - K_{cp}} = 1$ $K_{np,n,o} = -K_{np,e,o} = -1$	$[\Delta_{L_{xy}}, \Delta_{L_{yx}}]$ $[\Delta_{L_{xy}}, \Delta_{L_{yx}}]$

	где		- характ гран результ со разб разбав
	$\sigma_x = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{\Delta, \gamma}) + \sigma^2(\Delta_{\Delta, \gamma})}$		s_K - С анализа,
Пределы действия	$K_{\partial, \varepsilon} = \theta_{\Delta, \gamma} + 3\sigma_x$ $K_{\partial, \eta} = \theta_{\Delta, \gamma} - 3\sigma_x$	$K_{\partial, \varepsilon, o} = \frac{K_{\partial, \varepsilon} - K_{\partial, \eta}}{K_{\partial, \varepsilon} - K_{\partial, \eta}} = 1,5$ $K_{\partial, \eta, o} = -K_{\partial, \varepsilon, o} = -1,5$	
Контроль погрешности с применением метода разбавления пробы			

Результат контрольной процедуры	$K_{\kappa} = \eta \bar{X}' - \bar{X}$	$K_{\kappa, \theta} = \frac{K_{\kappa} - K_{\varphi}}{K_{np, \theta} - K_{\varphi}} = \frac{K_{\kappa} - \theta_{\kappa}}{2\sigma_{\kappa}}$	$\bar{X}$ - рез
Средняя линия	$K_{\varphi} = \theta_{\kappa}$ где $\theta_{\kappa} = \eta \theta_{\kappa, \gamma} - \theta_{\kappa, \gamma}$	$K_{\varphi, \theta} = \frac{K_{\varphi} - K_{\varphi}}{K_{np, \theta} - K_{\varphi}} = 0$	$\bar{X}'$ - рез h - θ_{κ} - мат сис лаб реализу
Пределы предупреждения	$K_{np, \theta} = \theta_{\kappa} + 2\sigma_{\kappa},$ $K_{np, \kappa} = \theta_{\kappa} - 2\sigma_{\kappa},$	$K_{np, \theta, o} = \frac{K_{np, \theta} - K_{\varphi}}{K_{np, \theta} - K_{\varphi}} = 1$ $K_{np, n, o} = -K_{np, \theta, o} = -1$	$[\Delta_{\kappa, \gamma}, \Delta_{\kappa, \gamma}]$ $[\Delta_{\kappa, \gamma}, \Delta_{\kappa, \gamma}]$

	где		- характ гран результ со разб разбав
	$\sigma_x = \sqrt{\eta^2 \sigma^2(\Delta_{n,p}) + \sigma^2(\Delta_{n,p})}$		s_K - С анализа,
Пределы действия	$K_{\partial \varepsilon} = \theta_{\varepsilon} + 3\sigma_x$ $K_{\partial \varepsilon} = \theta_{\varepsilon} - 3\sigma_x$	$K_{\partial \varepsilon, o} = \frac{K_{\partial, \varepsilon} - K_{cp}}{K_{np, \varepsilon} - K_{cp}} = 1,5$ $K_{\partial, n, o} = -K_{\partial, \varepsilon, o} = -1,5$	
Контроль погрешности с применением другой (контрольной) методики ан			

Результат контрольной процедуры	$K_{\kappa} = \bar{X} - \bar{X}_{\kappa}$	$K_{\kappa, \sigma} = \frac{K_{\kappa} - K_{\sigma}}{K_{np, \sigma} - K_{\sigma}} = \frac{K_{\kappa} - \theta_{\kappa}}{2\sigma_{\kappa}}$	$\bar{X}$ - рез
Средняя линия	$K_{\sigma} = \theta_{\kappa},$ где $\theta_{\kappa} = \theta_{\kappa}$	$K_{\sigma, \sigma} = \frac{K_{\sigma} - K_{\sigma}}{K_{np, \sigma} - K_{\sigma}} = 0$	$\bar{X}'$ - рез θ_{κ} - мат сис лабс реализу
Пределы предупреждения	$K_{np, \sigma} = \theta_{\kappa} + 2\sigma_{\kappa}$ $K_{np, \kappa} = \theta_{\kappa} - 2\sigma_{\kappa},$ где	$K_{np, \sigma, \sigma} = \frac{K_{np, \sigma} - K_{\sigma}}{K_{np, \sigma} - K_{\sigma}} = 1$ $K_{np, \kappa, \sigma} = -K_{np, \sigma, \sigma} = -1$	$\pm \Delta_{\kappa, \sigma},$ результ контр лабс содер

	$\sigma_x = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{x,r}) + \frac{\Delta_{x,r}^2}{4}}$		$[\Delta_{x,r}, \Delta_{x,r}]$ - харак гран результ со разб разбав
Пределы действия	$K_{d,e} = \theta_{L_r} + 3\sigma_x$ $K_{d,n} = \theta_{L_r} - 3\sigma_x$	$K_{d,e,o} = \frac{K_{d,e} - K_{cp}}{K_{np,e} - K_{cp}} = 1,5$ $K_{d,n,o} = -K_{d,e,o} = -1,5$	s_k - С анализа, 1
* При расчете результатов контрольных процедур, средней линии, пределов предупреждения величинах используют значения $K_k, K_{cp}, K_{np,e}, K_{d,e}, \theta_{L_r}, s_k$, определяемые по форму			

Приложение К

Примеры построения контрольных карт Шухарта

Таблица К.1

Данные для построения контрольных карт Шухарта для контроля погрешности и для контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием стандартного образца (расчет величин в единицах измеряемых содержаний) и результаты интерпретации данных контрольных карт

Объект		Вода питьевая			
Определяемый компонент		Железо			
Методика анализа		ГОСТ 51309-99, атомно-абсорбционный метод			
Единица измерения		мг/дм ³			
Период заполнения контрольной карты		20.01.2003-20.03.2003			
Аттестованное значение образца для контроля		C = 0,10			
Контрольная карта:		для контроля погрешности (контрольная карта А)		для контроля внут прецизионности (к	
Пределы предупреждения		K _{np, в(н)} = ±0,017		R _{np} = 0,025	
Пределы действия		K _{д, в(н)} = ±0,025		R _д = 0,032	
Средняя линия		K _{ср}) = 0		R _{ср} = 0,010	
Номер контрольного измерения, l	Результат контрольного измерения, X̄ _l	Результат контрольной процедуры		Выводы о несоответствии результатов контрольной процедуры пределам действия или предупреждения	
		для контроля погрешности,	для контроля внутрилабораторной прецизионности,	при контроле погрешности	при контроле внутрилабораторно прецизионности

		$K_{\tau_i} = X_i - C$	$R_{\tau_i} = X_i + X_{i+H} $		
1.	0,099	-0,001	-		
2.	0,106	0,006	0,007		
3.	0,103	0,003	0,003		
4.	0,100	0	0,003		
5.	0,094	-0,006	0,006		
6.	0,092	-0,008	0,002		
7.	0,087	-0,013	0,005		
8.	0,078	-0,022	0,009	Сверх предела предупреждения	
9.	0,085	-0,015	0,007		
10.	0,090	-0,010	0,005		

11.	0,095	-0,005	0,005		
12.	0,101	0,001	0,006		
13.	0,096	-0,004	0,005		
14.	0,099	-0,001	0,003		
15.	0,135	0,035	0,036	Сверх предела действия	Сверх предела действия
16.	0,103	0,003	0,032		Сверх предела предупреждения
17.	0,104	0,004	0,001		
18.	0,097	-0,003	0,007		
19.	0,097	-0,003	0		
20.	0,102	0,002	0,005		

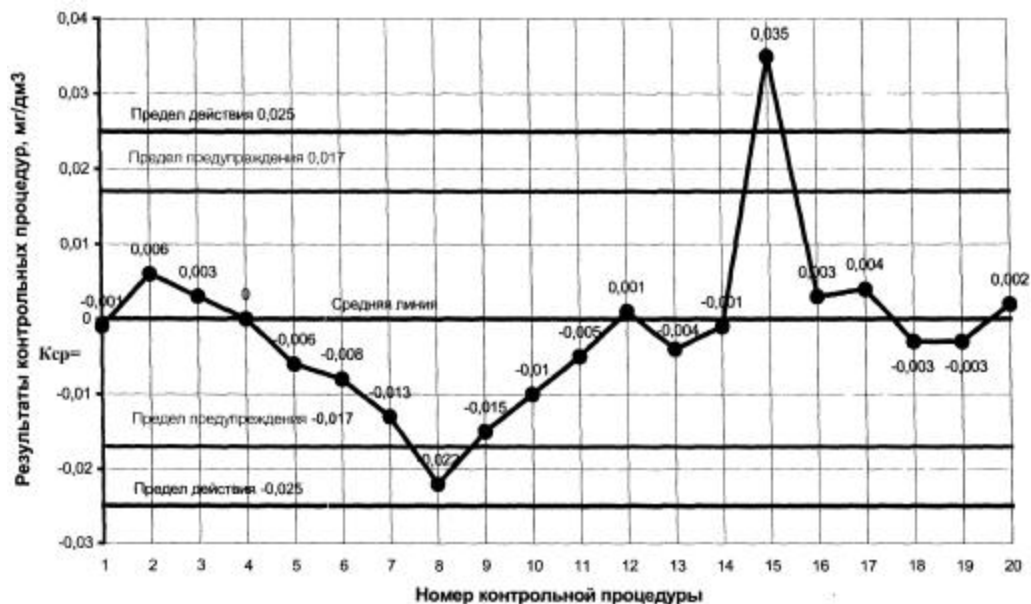


Рисунок К.1 - Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности (контрольная карта А)

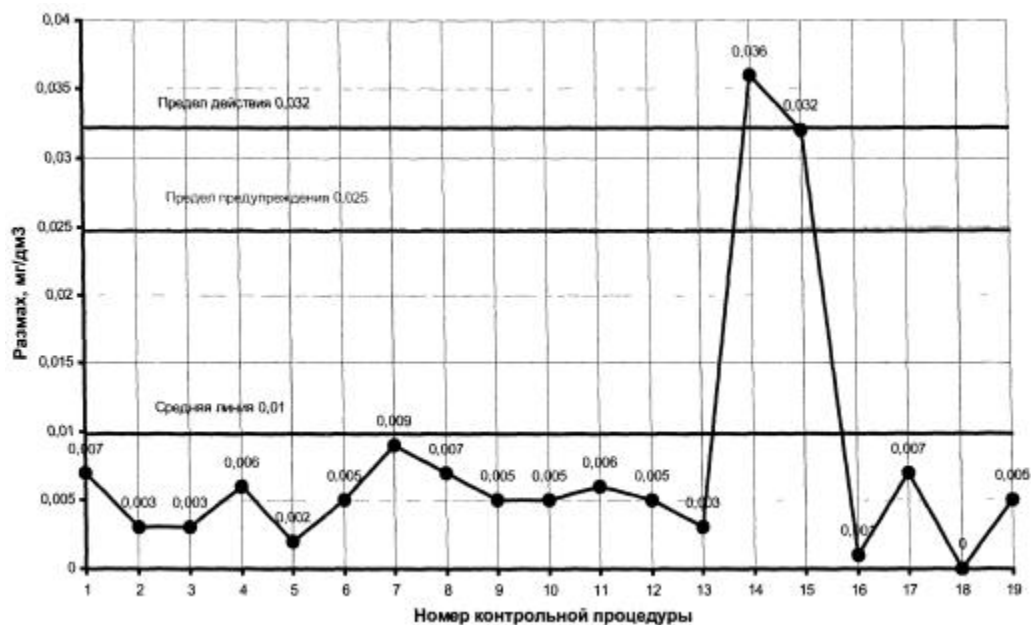


Рисунок К.2 - Контрольная карта Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности , (контрольная карта Б)

Приложение Л

Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа

Таблица Л.1

Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением ОК

НД на методику анализа	Шифр ОК	Определяемый компонент	Аттестованное значение ОК, C	Результаты контрольных измерений, $\bar{X}_i$	Среднее значение, $\bar{\bar{X}}$	СКО, S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности, $K_{ВП}$	Математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории, q'_n

Таблица Л.2

Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы

НД на методику анализа	Определяемый компонент	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб				Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений проб с внесенными добавками определяемого компонента				
		Результаты контрольных измерений, $\bar{X}_i$	Среднее значение, $\bar{\bar{X}}$	СКО, S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности, $K_{ВП}$	Величина добавки, C_d	Результаты контрольных измерений, $\bar{X}'_i$	Среднее значение, $\bar{\bar{X}}'$	СКО, S'_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности, $K'_{ВП}$

Таблица Л.3

Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб

НД на методику анализа	Определяемый компонент	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб				Данные для контроля правильности с использованием измерений рабочих проб и проб с внесенной долей компонента				
		Результаты контрольных измерений:		Результаты контрольных процедур, R_{x_i}	СКО, S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности, $K_{ВП}$	Величина добавки, C_d	Результаты контрольных измерений проб с добавкой, $\bar{X}'_i$	Результаты контрольных процедур, K'_{x_i}	Математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лабораторной процедуры
		основного, $\bar{X}_{1i}$	повторного, $\bar{X}_{2i}$							

			$\bar{X}_{2,}$				$\bar{X}_{i'}$		
--	--	--	----------------	--	--	--	----------------	--	--

Приложение М

Форма регистрации результатов выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием рабочих проб

Контролируемый период	НД на методику анализа	Шифр пробы	Определяемый компонент	Результаты контрольных измерений		Результат контрольной процедуры, $R_{x,}$	Норматив контроля предел внутрилабораторной прецизионности R_L	
				перв. $\bar{X}_{1,}$	повт. $\bar{X}_{2,}$			

* Например, в форме "^".